

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra tepelné techniky

Disertační práce

**MODIFIKOVÁNÍ HYDRATAČNÍCH DĚJŮ ALKALICKY
AKTIVOVANÝCH POJIV**

**MODIFICATION OF HYDRATION PROCESSES OF ALKALI-
ACTIVATED BINDERS**

Ostrava 2018

Ing. Michaela Topinková

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem **doktorskou disertační práci** na téma

„Modifikování hydratačních dějů alkalicky aktivovaných pojiv“

vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Ostravě, dne 31. 8. 2018

Ing. Michaela Topinková

ANOTACE

V práci je řešen rozbor problému využití velkoobjemových odpadů z metalurgického a energetického průmyslu. Práce se zabývá přípravou alkalicky aktivovaných materiálů na bázi druhotné suroviny, která odpadá při výrobě surového železa, granulované vysokopecní strusky. Hlavním námětem je studium vlivu vybraných nukleátorů a přísad na průběh hydratačních dějů v alkalicky aktivovaných materiálech. Práce je rozdělena na dvě hlavní části, první se věnuje možnosti modifikace struktury alkalicky aktivovaných materiálů pomocí nukleátorů dvou různých typů a velikostí (C-S-H fáze a pórobeton). Druhá část je zaměřena na možnost vzniku geopolymerní struktury pomocí přísad s dostatečným obsahem Al_2O_3 , kterou je mletý elektrárenský popílek.

Účinek nukleátorů a přísad na strukturu alkalicky aktivovaných materiálů je nejprve hodnocen pomocí dvou základních parametrů, kterými jsou objemová hmotnost a pevnost v tlaku. Další vlastnosti, které byly stanoveny, patří mezi standardně určované v tomto oboru. Pro jejich studium bylo využito metod RTG difrakční analýzy, kombinované termické analýzy DTA a TG, elektronové mikroskopie a izotermické kalorimetrie. Chování hydratujícího systému bylo dále sledováno měřením pH a pórovitost materiálu pomocí rtuťové porozimetrie. U všech materiálů byla zkoumána jejich termická stabilita.

Klíčová slova

Granulovaná vysokopecní struska, alkalická aktivace, nukleátory, pórovitost, rtuťová porozimetrie, pH, izotermická kalorimetrie, termická stabilita.

ANNOTATION

The analysis of the problem of the use of bulk wastes from metallurgical and energy industry is solved in dissertation. The work deal with the preparation of an alkali activated materials based on a secondary raw material called like blast furnace slag, which forms as a by-product in the pig iron production. The main topic of work is the study of the influence of chosen nucleating agents and admixtures on a hydration process in alkali activated materials. The work is separated into the two main parts, where the first one focuses on possibilities of structure modification of alkali activated materials by the two types and sizes of nucleating agents (C-S-H phases and aerated concrete). The second part is attended to possibility of the creation of a geopolymer structure by the admixture with sufficient Al_2O_3 content. The fly ash is that admixture.

The effect of nucleating agents and admixtures on the structure of an alkali activated materials is initially evaluated by the two basic parameters, which are a bulk density and a compressive strength. Next properties, which were determined belong these, which are standardly investigated in this field. For their study were used methods of XRF diffraction, combined with thermal analyses DTA and TG, electron microscopy and isothermal calorimetry. Additionally, the behaviour of a hydrating system was observed by measuring of pH and porosity of material by the method of mercury porosimetry. Thermal stability was studied at all materials.

Keywords

Granulated blast furnace slag, alkali activation, nucleating agents, porosity, mercury porosimetry, pH, isothermal calorimetry, thermal stability.

Disertační práce vznikla s podporou projektů SP2018/94 Tepelné procesy v průmyslu a zvyšování jejich energetické účinnosti, SP2018/60 Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství a LO1203 Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, program udržitelnosti.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Cíle disertační práce.....	8
3	Alkalická aktivace LHL	9
3.1	Princip alkalické aktivace LHL	9
3.2	Chemické a fyzikální procesy při alkalické aktivaci LHL	10
3.3	Geopolymerizace (polysialáty).....	11
3.4	Produkty alkalické aktivace.....	15
3.5	Vlastnosti a použití alkalicky aktivovaných systémů.....	16
4	Latentně hydraulické (pucolanické) látky.....	20
4.1	Klasifikace pucolánů	20
4.2	Přírodní pucolány	22
4.3	Technogenní pucolány.....	23
4.3.1	Granulovaná vysokopecní struska.....	23
4.3.2	Elektrárenský popílek.....	26
4.4	Alkalické aktivátory	29
4.4.1	Vodní sklo	31
4.4.2	Hydroxid sodný	31
5	Nukleace v heterogenních systémech	33
6	Pórovitost pojivových systémů	35
7	Experimentální část.....	38
7.1	Použité suroviny	39
7.1.1	Granulovaná vysokopecní struska.....	39
7.1.2	Vodní sklo	40
7.1.3	Nukleátory	44
7.1.4	Elektrárenský popílek.....	49
7.1.5	Mefisto a Baucis	50
7.1.6	Destilovaná voda	51
7.2	Příprava vzorků.....	51
7.3	Stanovení objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku připravených vzorků.....	53
7.4	Hodnocení struktury a složení připravených vzorků.....	59

7.5	Nepřímé metody hodnocení struktury připravených vzorků	63
7.5.1	Rtuťová porozimetrie	63
7.5.2	Měření pH.....	65
7.5.3	Izotermická kalorimetrie	70
7.5.4	Termická stabilita	79
8	Shrnutí výsledků a závěr	90
9	Literatura.....	96
	Seznam obrázků.....	103
	Seznam tabulek.....	106

1 ÚVOD

Geopolymerním materiálům je v posledních letech věnována velká pozornost. Pro jejich specifické vlastnosti je lze pokládat za výborný stavební a konstrukční materiál. Mezi přední vlastnosti patří vysoká pevnost, odolnost vůči působení vnějších vlivů a také chemická stabilita.

Vzorem, jehož trvanlivost prověřila staletí, jsou antické malty a betony. Studium jejich mineralogického a chemického složení bylo zjištěno, že hlavní odpovědnost za pevnost a odolnost vůči vlivům okolí nesou fáze zeolitického charakteru a uhličitán vápenatý (vzniklý účinkem CO_2 na hydratované vápno). Zeolity, což jsou hydratované hliníkokřemičitany alkalických kovů, patří k nejstálejším sloučeninám v přírodě. V betonech na bázi portlandského cementu se obdobné složky nevytvářejí z důvodu nepřítomnosti alkalické složky.

Tyto materiály mohou rovněž představovat levnější a ekologičtější náhradu energeticky náročného cementu. Při jejich výrobě nedochází k produkci CO_2 , protože zde odpadá výpal cementového slínku.

Studium alkalické aktivace metalurgických strusek představuje v dnešní době novou možnost při přípravě alternativních pojiv. Struskoalkalické betony prokázaly vynikající fyzikálně-chemické vlastnosti, zejména odolnost vůči korozi a vysokou pevnost v tlaku. Modifikace těchto vlastností se dají dosáhnout přidavkem dalších alternativních nebo přírodních surovin, například pro podporu tvorby zeolitických produktů.

Současné výzkumy v oblasti přípravy pojiv alkalickou aktivací se orientují na ovlivňování průběhu hydratačních reakcí a zpevňování systémů. Cílem je vytvoření takových systémů, které by splňovaly požadavky na konkrétní funkční parametry produktů. Kromě možnosti výběru surovin a jejich předešlých úprav se nabízí varianta zásahu do průběhu reakcí alkalické aktivace a následující hydratace. Jednou z možností může být aplikace nukleátorů, které ovlivní kinetiku procesů hydratace a tím dojde k utváření nové mikrostruktury hmot. Další z možností ovlivnění výsledné struktury produktu je přidavek surovin s obsahem aktivního hliníku (např. metakaolín, popílek) podporujících tvorbu geopolymerních fází.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce je posouzení funkčních vlastností a vývoje fázového složení alkalicky aktivovaných systémů na bázi vysokopecní strusky v závislosti na přidavku nukleátorů podporujících vznik C-S-H fází a přidavku příměsí podporujících tvorbu geopolymerních produktů.

Pro dosažení tohoto cíle jsou použity následující postupy:

- alkalická aktivace technogenních pucolánů za přítomnosti nukleátorů (C-S-H fáze, mletý pórobeton),
- alkalická aktivace technogenních pucolánů za přítomnosti příměsí (elektrárenský popílek),
- zjištění mechanických vlastností, především pevnosti v tlaku,
- posouzení struktury alkalicky aktivovaných produktů pomocí kombinované termické analýzy (DTA + TG) a elektronové mikroskopie,
- stanovení velikosti a počtu pórů pomocí rtuťové porozimetrie,
- měření pH alkalicky aktivovaných systémů,
- sledování vývoje hydratačního tepla takto aktivovaných produktů a jejich termické stability.

3 ALKALICKÁ AKTIVACE LHL

Existuje řada látek, které nejsou schopny samy reakce s vodou, ale pomocí účinku tzv. aktivátorů hydratují a tím vytvářejí produkty velmi podobných vlastností jako látky hydraulické. Používá se pro ně označení latentně (skrytě) hydraulické látky (LHL). Nejčastějším aktivátorem bývá $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a sádrovec [1].

Mnoho přírodních práškových materiálů a celou řadu vedlejších produktů z průmyslu bohatých na SiO_2 a Al_2O_3 lze aktivovat užitím vhodných alkalických aktivátorů. Produktem reakce je potom hydraulický systém, který po přidání vhodného množství vody tuhne a tvrdne [1].

Hlavním požadavkem pro tyto materiály je, aby všechny nebo alespoň základní podíly SiO_2 a Al_2O_3 ze vstupních surovin byly přítomny v nekrystalické (reaktivní) formě. Materiál může a nemusí obsahovat významnější množství CaO , mohou se vyskytovat další doprovodné oxidy. Takové vlastnosti lze očekávat u granulované vysokopecní strusky, metakaolínu a dalších typů kalcinovaných jíílů, elektrárenského popílku apod. [1].

Základními surovinami pro alkalickou aktivaci se jeví být poměrně hojně rozšířené latentně hydraulické látky – granulovaná vysokopecní struska (GVS) a elektrárenské popílky. Jsou to systémy se značným podílem skelné fáze. Jejich smísením s alkalickými roztoky vznikají hydraulické systémy, které tuhnou a tvrdnou. Podle zastoupení složek v surovinové směsi jsou produkty reakcí jednak vazné C-S-H fáze (obdobně jako při hydrataci portlandského cementu) a jednak produkty podobné přírodním zeolitům [1], [2].

Alkalicky aktivované hlinitokřemičitany se v některých ohledech svými vlastnostmi podobají keramice, vznikají však už za normální teploty. Při vysokých hodnotách pH se rozrušuje amorfnní struktura hlinitokřemičitanové složky za vzniku nových rentgenamorfnních fází, které mohou přecházet v krystalické struktury zahříváním nebo i za nezvýšené teploty po delší době [3].

3.1 Princip alkalické aktivace LHL

Při alkalické aktivaci nejprve dochází k přerušení pevné vazby mezi hlinitanovými a křemičitanovými tetraedry primárního materiálu. To je způsobeno vysoce alkalickým prostředím, kde vytvořené iontové zbytky přecházejí do tekuté fáze. V dalším kroku vznikají nové reakční produkty, které vyvolají tuhnutí a tvrdnutí. Pokud je vstupním materiálem kromě SiO_2 a Al_2O_3 také významně větší množství CaO (např. granulovaná vysokopecní struska), jsou hlavním produktem reakce C-S-H fáze se značným množstvím navázaného Al^{3+} a adsorbovaných alkálií. V opačném případě, kdy je použit systém s nulovým či malým obsahem CaO (např. založeném na metakaolinitu), vznikají hlavně amorfnní produkty podobné přírodním zeolitům [2], [4], [5].

Pro aktivaci latentně hydraulických látek přicházejí prakticky v úvahu především rozpustné sloučeniny draselné, sodné, popř. litné. Konkrétní receptury uvádějí hydroxidy, uhličitan y hlinitany, křemičitan y, vodní skla, ale také fluoridy, především sodné [4], [6].

3.2 Chemické a fyzikální procesy při alkalické aktivaci LHL

Vývoj struktury alkalicky aktivovaných látek je heterogenní proces, který je řízen čtyřmi mechanismy [7]:

- rozpouštění sklovitých prekurzorových částic,
- nukleace a růst počátečních pevných fází,
- interakce a mechanická vazba na hranicích fází, reakce probíhající pomocí chemické rovnováhy,
- difuze vzniklých reakčních produktů.

První, kdo upozornili na možnosti aktivace hlinitokřemičitanů alkáliemi, byli Grün a Purdon ve 40. letech 20. století [8]. Purdon studoval účinky hydroxidu sodného na různé druhy minerálů a skel, které obsahují křemík nebo hliník a výsledky pozorovaných reakcí shrnul do dvou bodů [9]:

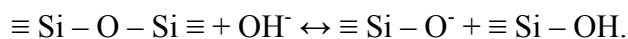
- počáteční uvolnění oxidu křemičitého, oxidu hlinitého a vápna,
- formování hydratovaných kalcium - silikátů a aluminátů a současně probíhající regenerace kaustického (hydroxidového) roztoku.

Purdon dospěl k závěru, že hydroxidy alkalických kovů zastávají úlohu katalyzátoru. Dokázal to vyluhováním kovů ze zatvrdlého alkalicky aktivovaného pojiva přibližně ve stejných množstvích, která předtím do syntézy přidal [9].

Kvantita a kvalita výsledných reakčních produktů a rozsah tuhnutí a tvrdnutí alkalicky aktivovaných pojiv, závisí na celé řadě faktorů. Mezi ně patří kvalita původního hlinitokřemičitanu, jemnost mletí materiálu, typ, složení a dávka alkalického aktivátoru, teplota, doba a režim tuhnutí [2], [10].

Při alkalické aktivaci je prvním nezbytným krokem rozpouštění základního hlinitokřemičitého materiálu a jeho převedení do roztoku. Rozklad probíhá rychle v silně alkalickém prostředí. Přídavek alkálií působí v první fázi jako katalyzátor. Dochází k rozpouštění SiO_2 a Al_2O_3 , čímž se podstatně sníží koncentrace kationtu Ca^{2+} v roztoku, neboť $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je v silně alkalických roztocích téměř nerozpustný. V roztoku je potom vyšší koncentrace OH^- iontů, čímž se urychluje reakce na povrchu částic, přičemž se tvoří přesycený hlinitokřemičitý roztok [4], [11].

Při rozpouštění křemičité složky v alkalickém roztoku dochází k vratné reakci hydrolýzy kondenzovaných křemičitanových makromolekul podle schématu:



Takto vzniklé siloxanové skupiny potom kondenzují za vzniku prostorové polymérní struktury. Na její tvorbě se podílí přítomná křemičitá složka a teprve po těchto dějích započne tvorba hydratovaných alkalických hlinitokřemičitanů. Křemičité a hlinitanové anionty reagují s kationty Ca^{2+} , které jsou přítomné v nízké koncentraci. Takto vznikají nízkozásadité křemičitany typu tobermoritu, které jsou odpovědné za růst pevnosti systému [4], [11].

Předchozí studie o rozpouštění hlinitokřemičitanů ve vodných alkalických roztocích vymezily základní faktory ovlivňující stabilitu a formování gelu, jako prekurzoru nových materiálů, a jejich přípravu. Těmito faktory jsou [12]:

- Dehydroxylace. Podmínkou úplné dehydroxylace vstupních materiálů kaolinitické skupiny je realizace reakcí „sol-gel“ aluminosilikátů.
- Velikost částic. Disperzní prostředí solu je formováno pomocí výskytu částic řádu mikrometrů.
- Hodnota pH. Rozpouštění aluminosilikátů umožňuje pH alkalického roztoku.
- Míchání. Pro vznik reakce „sol-gel“ jsou také důležité intenzita a doba transportu hmoty, shodnou úlohu plní obsah vody.

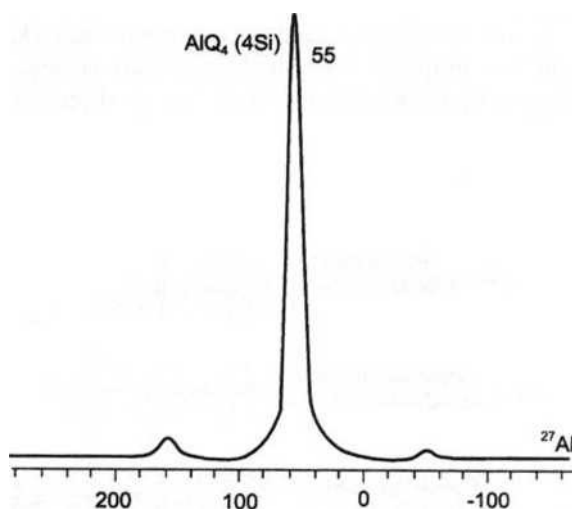
3.3 Geopolymerizace (polysialáty)

Podstatnou součástí bezcementových pojiv jsou minerály (nebo jejich prekurzory) zeolitického charakteru, tj. alkalické hlinitokřemičitany nebo hlinitokřemičitany alkalických zemin, vyznačující se dlouhodobou stabilitou a odolností vůči atmosférickým i jiným vlivům. Řízenou studenou syntézu fází tohoto typu nazval její autor Davidovits geosyntézou, proces spočívající v polykondenzaci vhodných surovin pojmenoval geopolymerizace, produkty geopolymery. Jsou to pevné, nehořlavé, do teplot asi 1200 °C stabilní anorganické polymery [13], [14], [15], [16], [17].

Pojem geopolymer vytvořil Davidovits v letech 1976 – 1979 téměř 20 let po Gluchovského termínu gruntosilikát [13], [18]. Definuje ho jako materiál pocházející z anorganické polykondenzace (geopolymerizace). Surovinami pro tvorbu geopolymerů tedy musí být [14]:

- Hlinitokřemičitý prekurzor, ve kterém musí být hliník přítomen v reaktivní formě. Jako nejvhodnější se jeví kalcinovaný kaolinit, který při teplotě nad 600 °C přechází na metakaolinit.
- Polysilikát sodný nebo draselný ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ nebo $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) a hydroxid sodný nebo draselný, zajišťující vysokou alkalitu.

Trojrozměrná síť hlinitokřemičitanu je tvořena řetězci obsahujícími SiO_4 a AlO_4 tetraedry propojené společně sdílenými atomy kyslíku. Ionty Al^{3+} musí být přítomny výhradně v koordinaci 4 a NMR spektrum produktu musí vykazovat vrchol 55 ppm (obr. 1). K vyvážení tetraedricky koordinovaného Al^{3+} musí být ve struktuře geopolymery obsaženy ionty Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} apod. Pokud tomu tak není, produkt nesmí být nazýván geopolymerem, ale pouze alkalickým aktivovaným materiálem. Této velmi striktně formulované definici v podstatě vyhovují pouze materiály získané alkalickou aktivací čistého metakaolinu [13], [14], [15], [16], [17], [19].

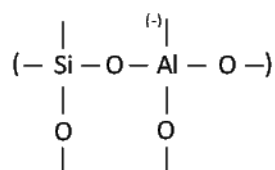
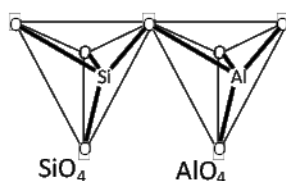


Obr. 1 Spektrum ^{27}Al MAS NMR [19].

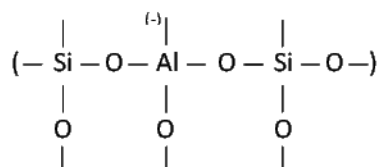
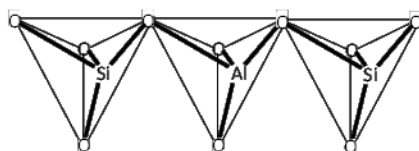
Pokud se nebere v úvahu přísná definice geopolymery formulovaná Davidovitsem, lze získat novou, velmi rozsáhlou, skupinu anorganických pojiv s výraznými ekologickými a energetickými potenciály. Potom by tyto materiály mohly být definovány v souladu se vstupními surovinami, např.: geopolymer na bázi metakaolinu. Geopolymery se potom jeví jako velká skupina pojiv, kde jsou významné rozdíly v charakteru a složení. Zahrnují se zde materiály vznikající alkalickou aktivací různých hlinitokřemičitých materiálů [19].

Chemickým označením geopolymery jsou polysialáty, což je zkráceno z názvu polysiliko-oxo-aluminát $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O})_n$, kde n je stupeň polykondenzace. Základní geopolymerní struktury mohou dále tvořit poly(sialát-siloxo) a poly(sialát-disiloxo) (obr. 2) [5], [14], [88].

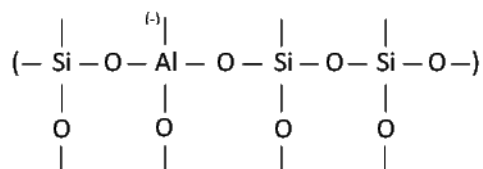
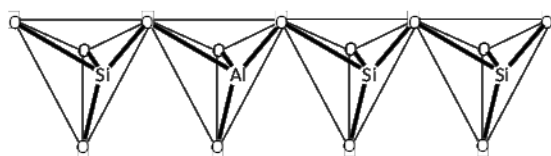
PS: poly(sialate)



PSS: poly(sialate-siloxo)



PSDS: poly(sialate-disiloxo)



Obr. 2 Základní geopolymerní struktury [14].

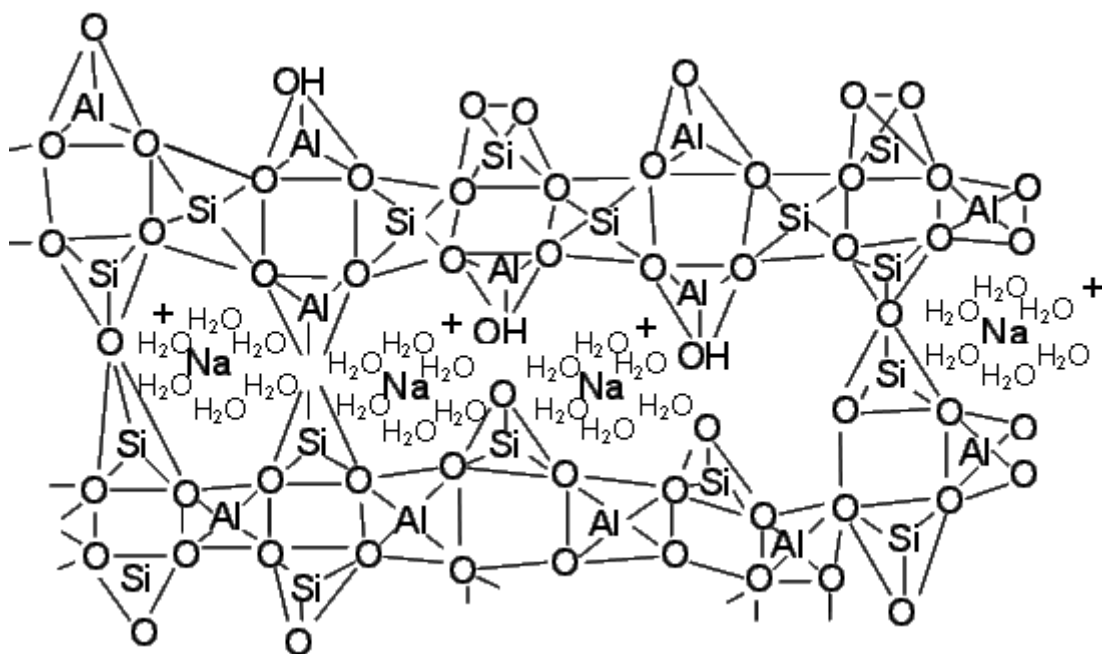
Tvorba a vznik poly(sialát-siloxo) geopolymery pomocí geosyntézy $(\text{SiO}_2)_n$ a $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)_n$ v alkalickém médiu (KOH, NaOH) je vyobrazen na obr. 3. Je z něj patrné, že polysialát je zde síťotvorným prvkem. Geopolymerizace je tedy exotermická reakce a lze ji pokládat za výsledek polykondenzace doposud hypotetických monomérů – ortosialátových iontů [14].



The diagram illustrates the complex 3D crystalline structure of a zeolite. It features a continuous network of tetrahedra, where each vertex is a silicon (Si) or aluminum (Al) atom, and the edges are oxygen (O) atoms. The framework is characterized by its high degree of order and the presence of large, uniform cavities. Sodium ions (Na⁺) are depicted as counterions, positioned within the framework's pores to maintain charge neutrality. The structure is shown in a perspective view, highlighting the repeating pattern of the crystal lattice.

Obr. 4 Teoretický strukturní model geopolymerních pojiv podle Davidovitse [14].

Další pokroky ve zkoumání mikrostruktury produktů alkalické aktivace (geopolimerizace) umožnily určitou revizi tohoto pojetí. Jedná se zejména o výsledky získané použitím metod tepelné analýzy, rtuťové porozimetrie, dále měření BET izotermické křivky a MAS NMR spektroskopie (Si, Al a zejména Na). Na základě výše uvedených výsledků navrhla Barbosa [20] modifikovaný model (obr. 5).



Obr. 5 Výsledná struktura geopolymerního pojiva podle Barbosy [20].

3.4 Produkty alkalické aktivace

Produkty alkalické aktivace jsou převážně z roztoků vznikající krystalohydráty novotvarů, které tvoří těžko rozpustné hydrosilikáty vápenaté s nižším obsahem CaO ve srovnání s C-S-H gely z portlandských cementů. Dále také tvoří složky podobné přírodním zeolitům o přibližném složení $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-4) \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, případně s jistým obsahem CaO. Výsledkem fázového složení je hustá homogennější mikrostruktura zatvrdlého kompozitu, která je schopna transferem pórového roztoku zacelovat mikrotrhlíky, tvořící se při tuhnutí a tvrdnutí i později během dlouhodobého uložení, jejich vyplněním produkty hydratace [21].

Pokud vstupní suroviny obsahují kromě SiO_2 a Al_2O_3 i významný podíl CaO, jsou hlavním produktem reakce C-S-H fáze s výrazným množstvím navázaného Al^{3+} a adsorbovaných alkálií. Jestliže v systému ale CaO přítomno není, nebo je ho jen malé množství, vznikají převážně amorfni produkty typu přírodních zeolitů. Vedle dominantní amorfni fáze mohou vznikat i fáze krystalické [2].

C-S-H je amorfni mikroporózní materiál a je hlavní složkou v převážné většině zatvrdlých cementových materiálů. Struktura C-S-H je pravidelná v rámci jednotlivých vrstev a podobá se struktuře jílu. C-S-H má velmi velký měrný povrch, který se pohybuje okolo 100 až $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ v závislosti na podmínkách vzniku [22].

Začlenění alkálií do C-S-H fází probíhá podle následujících schémat: [22]

- neutralizace kyselých Si-OH skupin Na^+ nebo K^+ (obecně M^+)
- výměna iontů Na^+ a K^+ za Ca^{2+}
- štěpení Si-O-Si vazeb pomocí Na^+ a K^+ .

První mechanismus probíhá převážně u C-S-H fáze s nízkým Ca/Si poměrem, protože obsahuje vysokou koncentraci kyselých Si-OH skupin. Druhý mechanismus je zastoupen u C-S-H s vysokým poměrem Ca/Si a třetí mechanismus je závislý na povrchu C-S-H fází. Vzhledem ke komplexnosti systému se předpokládá, že může probíhat více mechanismů absorpce alkalických iontů současně. Začlenění alkálií do C-S-H fáze vzrůstá s klesajícím poměrem Ca/Si [22].

Alkálie v alkalicky aktivovaných materiálech mohou být tedy přítomny v několika formách [23], [89]:

- začleněny do C-S-H gelu,
- adsorbovány na povrchu produktů hydratace,
- volně v pórech systému.

Podstatný vliv na produkty hydratace mají použité aktivátory. Změna produktů vlivem použití různých aktivátorů mění proces hydratace a formování mikrostruktury, což se odráží ve vývoji pevnosti materiálů [22], [90].

Existuje také určitá podobnost mezi geopolymerními materiály a portlandským cementem, protože oba materiály jsou po vytvrzení odolné vůči působení vody. Proto je můžeme považovat za hydraulické pojivo. Zpevněný portlandský cement je také porézní materiál s póry v rozmezí nanometrů až mikrometrů. Na rozdíl od geopolymery obsahuje portlandský cement nejen amorfni hydráty, ale také krystalické (portlandit a ettringit). V pórech zpevněného portlandského cementu je přítomen portlandit a povrch je potažen tenkou vrstvou CaCO_3 . Při tvorbě hydrátu se během tepelného vytvrzení portlandského cementu používá voda ("konzumovaná"), zatímco v geopolymerním vytvrzování zůstává v konstrukci (voda slouží převážně jako "nosič" alkalického aktivačního činidla) [19].

3.5 Vlastnosti a použití alkalicky aktivovaných systémů

Alkalicky aktivována pojiva se skládají z jedné nebo více složek obsahujících Al_2O_3 a SiO_2 a jeden nebo více aktivátorů. Aktivátory obsahují ionty alkalických kovů a vytvářejí prostředí s vysokým pH (křemičitany, hydroxidy, uhličitany apod.). Složky a aktivátor lze předem smísit jako suché pojivo nebo může být aktivátor do směsi přidáván jako vodný roztok. Takto připravené pojivo se smísí s vodou, pískem nebo kamenivem a dalšími komponenty tak, aby se získala malta nebo beton [7].

Výběrem vhodných vstupních surovin a různým způsobem zpracování a vytvrzování je možno dosáhnout velké škály vlastností vznikajících geopolymerních systémů a přizpůsobit je specifickým požadavkům. Takto získaným materiálům se potom říká geopolymerní cementy nebo geopolymerní čili struskoalkalické betony (SAB). Struskoalkalické betony se v různých variantách průmyslově vyrábějí již od roku 1964. Rovněž je možno kombinovat geopolymerní cementy s běžným portlandským cementem [2], [4].

Při ohřevu nad teplotou zhruba 150 °C ztrácí geopolymerní cement vázanou vodu, při dosažení cca 900 °C se transformuje na nefelin a taví se přibližně nad teplotou 1300 °C. Geopolymerní cementy nepodléhají alkalické agregační korozi, navzdory svému alkalickému složení, protože ionty alkalických kovů jsou ve struktuře pevně vázané. Pro tuto schopnost vázat cizí ionty jsou geopolymerní cementy vhodné k dlouhodobému deponování nebezpečného a toxického odpadu. Proti portlandskému cementu geopolymerní cementy nepodléhají rozpouštění kyselými roztoky a mohou být tudíž aplikovány v kyselých prostředích. Mají výbornou korozní odolnost [2].

Struskoalkalické betony lze spíše zařadit mezi rychle tuhnoucí, s velmi vysokými počátečními pevnostmi. Pokud je směs dobře zhutněna, tuhne a tvrdne při normální teplotě, za propařování i autoklávování. V praxi se zatím jako nejvýhodnější ukázalo propařování, kdy lze požadovaných pevností v tlaku až 100 MPa dosáhnout okamžitě po propaření [4].

Jednou z hlavních výhod struskoalkalických betonů je možnost použití nestandardního kameniva z různých místních zdrojů. Toto se zdá být dnes poměrně důležité, protože tradičních kvalitních kameniv ubývá a náklady na jeho dopravu jsou často nepřiměřeně velké. Lze použít materiály s obsahem prachových podílů okolo 10 %, vátých písků, hlušiny z dolů a především různé druhy průmyslových tuhých odpadů. Je také výhodné, obsahuje-li kamenivo alkálie, které se potom podílejí na dlouhodobém růstu pevností struskoalkalických betonů [4].

SAB se liší od klasických tradičních betonů v mnoha ohledech: především strukturou a charakterem zatvrdělého betonu a také mineralogickým a chemickým složením. Nejvýznamnější rozdíl je v tom, že směs je pořád vysoce alkalická i přes nepřítomnost Ca(OH)_2 a také vysoce zásaditých hydroaluminátů vápenatých. Nízkozásadité hydroalumináty sodné a vápenaté, které vznikají, jsou z dlouhodobého hlediska stálé, těžce rozpustné ve vodě a především neobsahují otevřené póry, pouze póry uzavřené. Z toho potom vyplývají vlastnosti těchto materiálů. Ve srovnání s klasickými betony mají SAB [4], [24], [25]:

- vyšší pevnost v ohybu i tlaku, která je dána velkou adhezi maltoviny ke kamenivu,
- rychlejší nárůst pevnosti,
- kratší dobu tuhnutí,
- jednoduchou přípravu směsí na běžně dostupných zařízeních,
- nižší tepelnou vodivost (asi o 15 %),
- stálost proti působení agresivních vod či plynů,
- stálost proti hořčnaté a síranové korozi,
- vyšší nepropustnost vody,
- vysokou mrazuvzdornost,
- vyšší odolnost proti zvýšeným teplotám (s úspěchem byly použity až do 800 °C),
- dlouhodobá stálost jemně mleté strusky ve srovnání s běžnými cementy,
- větší smrštění (způsobeno přísadami jako je metakaolin nebo popílek),
- ekonomickou efektivnost (struska, která je hlavní složkou, je druhotná surovina).

Vlastnosti struskoalkalických betonů umožňují jejich potenciální rozsáhlé využití v mnoha oborech. Mohou jimi být [4], [26], [27]:

- Výroba struskoalkalických pórobetonů autoklávováním je považována za jednu z nejúspěšnějších aplikací. Mohou se takto připravit materiály objemových hmotností od $300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a pevností $0,8 - 1,6 \text{ MPa}$ až po $1200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a pevností $27 - 32 \text{ MPa}$, což umožní snížit hmotnost venkovních konstrukcí o cca 35 %.
- Pomocí lehčeného kameniva (keramzit, strusková pemza) lze připravit struskoalkalické betony o objemové hmotnosti 900 až $2000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a s pevností 60 až 80 MPa , které jsou použitelné do 800°C .
- Z ekonomického hlediska je výhodné tyto materiály použít při výrobě betonů z nestandardního kameniva z místních zdrojů, kdy se uspoří na dopravě.
- V silničním, průmyslovém, zemědělském a důlním stavitelství nacházejí využití rychlovažné vysokopecní struskoalkalické betony až do pevnosti v tlaku 140 MPa . Lze je připravit z aktivní vysokopecní strusky o měrném povrchu $350 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, křemenného písku, žulové drtě a roztoku vodního skla s nízkým modulem při vodním součiniteli $0,15 - 0,30$.
- Propařováním lze připravit struskoalkalický beton vhodný pro výrobu dlaždic, obrubníků a obkladových materiálů, které lze vhodně upravit přidávkou různě barevného kameniva. Součástí receptur může být například červeně zbarvený železitý kal z úpravy hliníkových rud nebo vápencový kal pro dosažení bílé barvy.
- V silničním stavitelství lze tyto materiály použít ke zpevňování zemin a plání a především při pokládání jednotlivých vrstev vozovky letištních ploch. Zde je výhodou vyšší mrazuvzdornost ve srovnání s klasickými betony.

Další z možností, jak využít alkalicky aktivované materiály, jsou například protihlukové stěny, slévárenské formy, kompozitní materiály, tepelně a chemicky odolné materiály, speciální betony a masivní betonové konstrukce [25].

Vzhledem k tomu, že se jedná o poměrně nové materiály, je otázkou jejich dlouhodobá stálost. Tu je potřeba ověřovat opakovanými zkouškami. K tomu dochází hlavně v Rusku a na Ukrajině, kde stojí nejznámější stavby postavené ze struskoalkalického betonu. Po dlouhé době od jejich vzniku zde nebyly zatím pozorovány žádné změny ve struktuře ani jiné změny (obr. 6) [28].



Obr. 6 Lipetsk, Rusko (1989) a Mariupol, Ukrajina (1960) – domy postavené z alkalicky aktivovaného struskového betonu [7], [28].

V dnešní době nabývá produkce alkalicky aktivovaných materiálů na významu. Například v Nizozemí je vyráběn cement pod komerčním označením ASCEM®. Tento cement představuje spojení alkalické aktivace hlinitokřemičitých materiálů a opětovného využití druhotných surovin. Výhodou je flexibilita na straně surovin (s různým složením a vlastnostmi) na jedné straně a dodání kvalitního výrobku na straně druhé [29].

Firma Zeobond Group z Austrálie vyvinula cementové pojivo E-Crete™, které je obecně vyráběno ze směsi popílku, strusky a alkalického aktivátoru. Jeho využití je široké a aplikace jsou známy po celém světě, například v USA, Arabských emirátech nebo v Číně, ale především v Austrálii, kde z něj postavili již řadu mostů, chodníků a stezek, tunelů a vnějších částí budov (prefabrikované panely) [30], [31], [32].

V České republice vyrábí alkalicky aktivovaná pojiva například firma České lupkové závody, a.s. Jsou známa pod komerčním označením Baucis. Geopolymery zde vyráběné jsou anorganická, dvousložková, hlinitokřemičitá pojiva aktivovaná alkalickým aktivátorem. Vzniklý amorfni řetězec je chemicky a strukturálně srovnatelný s přírodní horninou [33].

Jako hlavní důvody pro nedostatek průmyslových aplikací alkalicky aktivovaných materiálů byly označeny [34], [35]:

- zavedené postupy a zájmy v průmyslu stavebních materiálů,
- nedostatek průmyslových a komerčních zkušeností výzkumníků,
- malé zkušenosti s výběrem vstupních materiálů,
- velká technologická propast mezi betonem vyráběným v laboratorních podmínkách a v průmyslovém měřítku.

4 LATENTNĚ HYDRAULICKÉ (PUCOLANICKÉ) LÁTKY

Hydraulickými látkami můžeme označit látky či systémy, které jsou schopny reagovat s vodou, přičemž výsledkem těchto reakcí jsou hydráty, což jsou sloučeniny obsahující vodu. Hydratační reakce jsou doprovázeny postupným tuhnutím a tvrdnutím soustavy, přičemž se vytváří nová mikrostruktura, která zajišťuje nárůst mechanických vlastností systémů, především pevnosti [1].

Latentně hydraulické látky (LHL) jsou anorganické látky, které samy smíchány s vodou netuhnou ani netvrdnou. Teprve po přidání tzv. aktivátoru („budiče“) hydratují a poskytují produkty obdobných vlastností jako látky hydraulické. Potom můžeme označit tyto látky za latentně (skrytě) hydraulické. Aktivátory nejčastěji bývají Ca(OH)_2 nebo CaO , sádrovec či vodní sklo [2], [36], [37].

Látky s latentně hydraulickými vlastnostmi jsou používány při výrobě cementů společně s portlandským slínkem. Také se přidávají do čerstvého betonu při jeho míchání. Tyto látky modifikují vlastnosti cementu, čímž se podílejí na zmenšování nepříznivých dopadů výroby cementu na životní prostředí. Omezují podíl portlandského slínku a tím množství vyprodukovaného CO_2 [38].

Ve svých důsledcích je latentní hydraulická i pucolanita totožná, rozdíly se dají nalézt pouze v obsahu některých minerálů [2], [37].

4.1 Klasifikace pucolánů

Pucolány jsou definovány jako přírodní hydraulicky aktivní látky. Jsou charakterizovány chemickým složením s převažujícím zastoupením sklotvorného SiO_2 a dostatečným obsahem Al_2O_3 a/nebo CaO , v jejich fázovém složení musí převládat nekystalický, amorfni, většinou skelný podíl [22].

Jedná se o křemičitý nebo hlinito-křemičitý materiál, který sám o sobě nemá žádné nebo jen malé pojivové vlastnosti, ale pokud je rozmlát a smíchán s vápnem nebo cementem v přítomnosti vlhkosti, reaguje při normálních teplotách za tvorby sloučenin s význačnými pojivovými vlastnostmi. Z chemického hlediska vnášejí pucolány do směsi hydraulické složky (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) [39], [40], [41].

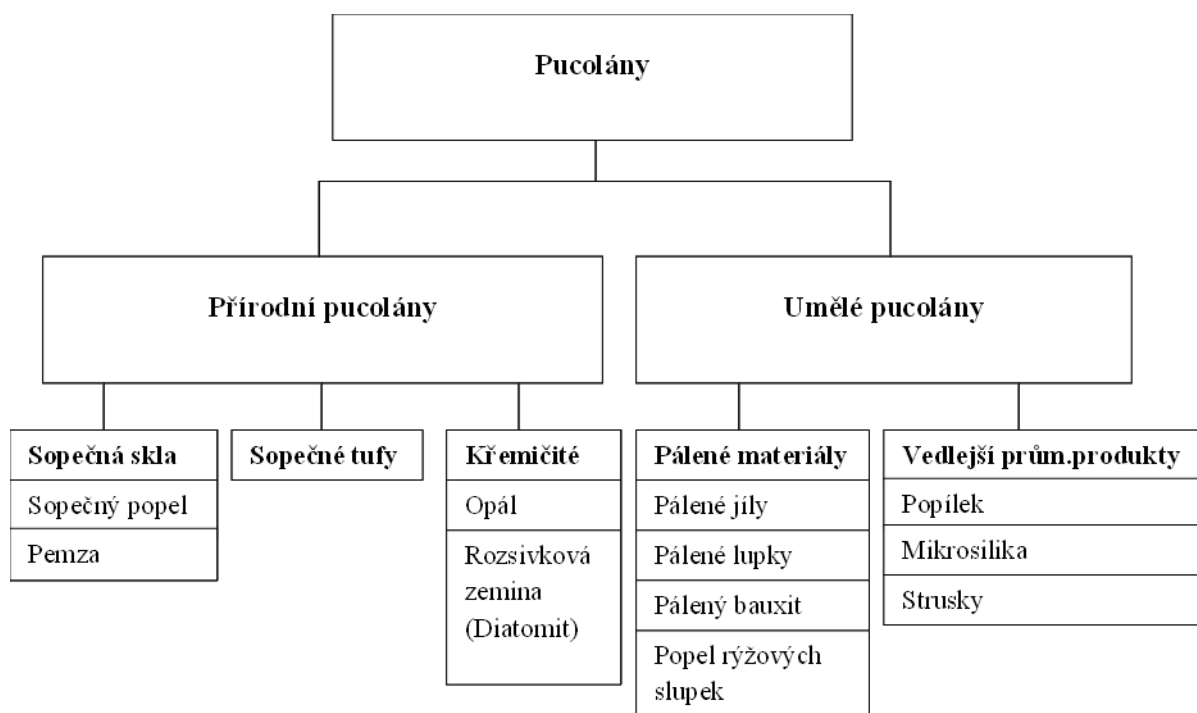
Již staří Římané objevili tuto vlastnost u sopečných hornin. Používali sopečný popel z obce Puzzuoli u Neapole, proto se pro tyto látky vžil název pucolány. Podobných výsledků lze dosáhnout použitím umělých (technogenních) materiálů. Ty obsahují amorfni SiO_2 , ale také reaktivní formy Al_2O_3 a bezvodé hlinitokřemičitany [40].

K reakcím alkalické aktivace mohou být použity běžně dostupné suroviny, splňující klasifikaci pucolánu. Jsou to tepelně upravené jíly, popílký, strusky nebo přírodní materiály. Tyto musí obsahovat převážně skelnou fázi vysokého energetického stupně s obsahem SiO_2 a Al_2O_3 v dostatečném množství. Vzhledem k různé odolnosti proti působení alkalických aktivátorů nezávisí aktivita nutně na kvantitě amorfni fáze. Pokud je třeba do roztoku uvolnit Ca^{2+} , dochází ke snížení obsahu Al_2O_3 a SiO_2 vlivem tvorby C-S-H a C-A-H fází [2], [42].

Z chemického hlediska lze pucolány rozdělit do tří skupin [37]:

- Látky obsahující amorfni SiO_2 v množství nad 47 %, které jsou rozpustné v alkalickém i kyselém prostředí. Dají se zde zařadit diatomity, křemičité úlety, opál ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a uměle vyrobené křemičité materiály. Tyto jsou s Ca(OH)_2 velmi reaktivní a ve vodním prostředí vytvářejí C-S-H fáze.
- Pálené hlíny, struska a popílky. Nízko pálené jílové zeminy (maximálně 600 – 800 °C), které obsahují amorfni metakaolinit, při reakci s Ca(OH)_2 vytvářejí C-S-H fáze. Jako další budiče latentní hydraulicity lze použít cement, vápno, NaOH, sádrovec, Na_2SO_4 nebo vodní sklo.
- Látky obsahující sopečné sklo, které vzniklo rychlým ochlazením magmatu. Zde patří tufy a sopečné sklo.

Nejběžnější rozdělení pucolánů je do dvou kategorií – přírodní a umělé (technogenní) (obr. 7). Mezi přírodní patří sopečné usazeniny (popely a pemza), santorinská zemina (Řecko), některé rhyolity a diatomitové zeminy (křemelina), úlomky pemzy (Německo), pucolány (Itálie). Za umělé pucolány považujeme všechny hlinitokřemičité materiály, které reagují s hydroxidem vápenatým (nebo jiným aktivátorem). Jsou to například granulovaná vysokopecní struska, popílek, křemičitý úlet a pálené materiály [2], [22], [43].



Obr. 7 Schéma rozdělení pucolánů [22].

4.2 Přírodní pucolány

Sopečná skla a tufy (zeolity), perlit, tuřity a diatomit lze zařadit mezi přírodní pucolány [40]. Přírodní pucolány jsou, bez ohledu na zdroj, tvořeny hlavně z SiO_2 a Al_2O_3 a jejich celkový obsah je většinou nad 70 %. Zbývající část pucolánu tvoří CaO , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O [22].

Zeolity jsou čiré nebo od příměsí světle zbarvené minerály. Mají nízkou až střední tvrdost a relativní hustotu okolo $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$. Vynikají nízkým indexem lomu světla [44].

Zeolity jsou mikrokrystalické hydratované aluminosilikáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Patří do skupiny tektosilikátů, protože jejich struktura je trojrozměrná a je tvořena křemičitými a hlinitými tetraedry pevně pospojovanými ve všech rozích mezi sebou. Přebytný záporný náboj hliníkových tetraedrů je kompenzován vyměnitelnými kationty (v přírodě nejčastěji K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), proto základní vzorec zeolitu můžeme psát ve tvaru $(\text{Al}_m\text{Si}_{n-m}\text{O}_{2n})\text{M}_m^+ \cdot x \text{H}_2\text{O}$, kde M^+ jsou vyměnitelné kationty, $n(\text{Si}) : m(\text{Al})$ je poměr látkového množství prvků v zeolitové struktuře a x obsah krystalicky vázané vody [45], [46].

Zeolitická struktura obsahuje Si-O-Al vazby tvořící pravidelné dutinky a kanálky přesně vymezených tvarů a rozměrů, závisících na chemickém složení a krystalické stavbě konkrétního zeolitu. Ty mohou zaujímat až 40 % celkového objemu a je v nich vázána molekulová voda. Voda, ale i jiné látky, mohou vstupovat do struktury zeolitů a následně se uvolňovat bez poškození původní mřížky. Při zahřívání je voda ze zeolitu snadno vypuzována a bezvodý materiál může absorbovat jiné molekuly, které ale nejsou větší než kanálky, kterými musí projít. Pro tuto svou schopnost se zeolity využívají jako molekulární síta [47], [48], [91]. [51].

V přírodě lze nalézt více než 50 druhů přírodních zeolitů. Mezi nejčastěji zastoupené patří analcim, chabazit, klinoptilolit, mordenit a phillipsit [47]. Na základě strukturních charakteristik je možno zeolity rozdělit do šesti skupin [49]:

- skupina phillipsitu (phillipsit, harmotom, gismondin),
- skupina analcimu (analcim, wairakit, laumontit),
- skupina chabazitu (chabazit, faujasit),
- skupina natrolitu (natrolit, mezolit, skolecit, thomsonit),
- skupina heulanditu (heulandit, klinoptilolit, stilbit),
- skupina mordenitu (mordenit, epistilbit).

Zeolity jsou podstatnou složkou vulkanoklastických sedimentů a vulkanických tufů, vznikají reakcí vulkanických skel a vody (klinoptilolit, chabazit, mordenit, phillipsit). Také mohou vznikat reakcí vulkanických skel s prosakující meteorickou vodou (klinoptilolit, mordenit). Zeolity jsou hojně zastoupeny v hlubokooceanických sedimentech (phillipsit, klinoptilolit – mohou tvořit až 80 % sedimentu) [49].

Na počátku 50. let dvacátého století se začaly vyrábět syntetické zeolity. Od té doby bylo synteticky připraveno přibližně 200 různých typů syntetických zeolitů [14], [50]. Zeolity se připravují především hydrotermální syntézou, při použití jednoduché látky jako zdroje křemíku (křemičitan sodný, SiO_2 , popílky) a hliníku (hlinitan sodný, oxid hlinitý, síran

hlinitý), alkalického hydroxidu a tzv. organické templáty. Ty slouží jako nábojová kompenzace a pomáhají řídit tvorbu specifických struktur. Bez přítomnosti organického templátu by struktura syntetického zeolitu nevznikla. Při teplotách mezi 80 – 200 °C a autogenním tlaku působícího několik hodin, dnů až týdnů vykryštalizují zeolity do podoby bílých prášků [51].

4.3 Technogenní pucolány

Technogenní materiály, které mohou být produkovány z neaktivních materiálů tepelnou úpravou, se nazývají pálené. Požadovaná teplota je různá v závislosti na materiálu a pohybuje se v rozmezí 400 – 900 °C. Při vyšších teplotách se mění struktura a formují se krystalické fáze. To má za následek postupné snižování pucolanity materiálu.

Patří mezi ně například keramika, pálené rýžové slupky, pálený lupek a pálený bauxit. Ocelářské a vysokopecní strusky, popílek a mikrosilika jsou charakteristickými vedlejšími produkty výroby při zpracování železa nebo spalovacích procesů elektráren a patří mezi vedlejší průmyslové produkty [22].

Nejvýznamnější technogenní pucolány ve výrobě pojiv jsou granulovaná vysokopecní struska (GVS) a elektrárenské popílký.

4.3.1 Granulovaná vysokopecní struska

Granulovaná vysokopecní struska je latentně hydraulická látka, vznikající v důsledku rychlého ochlazení vhodně složené taveniny zásadité strusky, je vedlejším produktem z výroby surového železa. Podmínkou latentní hydraulicity je její skelná struktura. Pro existenci latentní hydraulicity je důležitý obsah SiO_2 a Al_2O_3 a jejich forma. Pokud jsou SiO_2 a Al_2O_3 v amorfnní formě (sklo), pak je hydratace možná pomocí alkalického aktivátoru [42], [53].

Ačkoli je možné aktivovat strusky z různých metalurgických procesů, nejvíce se používá granulovaná vysokopecní struska (GVS), protože její chemické složení a vysoce amorfnní charakter přispívají k vytvoření reakčních produktů, které vykazují vysokou mechanickou pevnost v krátkém vytvrzovacím čase a relativně nízkou spotřebu vody [7].

Chemické složení GVS může být obecně popsáno v kvarterním systému $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ s obsahem dalších složek v závislosti na použití železné rudy [7]. Struska, z hlediska chemického složení, obsahuje hlavně oxidy (CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 a FeO) a některé sulfidy (CaS , FeS , MnS). Podle složení rudy může struska obsahovat i P_2O_5 , TiO_2 a jiné oxidy. První tři uvedené oxidy (CaO , Al_2O_3 , SiO_2) tvoří asi 90 % chemického složení [3].

Pomalou chlazená GVS je krystalická a tedy nereaktivní. Struska rychle chlazená tj. granulovaná, obsahuje větší podíl skla, je tedy energeticky bohatší, tedy hydrauličtější. Obsahuje více skloviny, protože neměla dost času rekrystalizovat. Souvisí to především se složením strusky, na němž závisí průběh viskozitní křivky, protože silně viskózní taveniny mají mnohem menší sklon k rekrystalizaci. Její granulace probíhá přímo u vysoké pece, protože dopravou na vzdálenější místa by docházelo k chladnutí strusky a tím i ke snížení její hydraulické aktivity. K rychlému chlazení se nejčastěji používá voda, potom pára nebo vzduch [4], [22], [41].

Hydraulická aktivita strusek se měří pomocí parametrů, kterými jsou [54], [55]:

- koeficient zásaditosti $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$,
- koeficient kvality $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)$.

Obecně platí, že sklovité GVS s poměry CaO/SiO_2 mezi 0,50 a 2,0 a poměry $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mezi 0,1 a 0,6 jsou považovány za vhodné pro alkalickou aktivaci.

GVS se používá především jako latentně hydraulická složka směsných cementů – struskoportlandských a vysokopecních a také jako samotná surovina pro výrobu portlandského slínku. Volně chlazená struska se využívá jako podklad pro pozemní komunikace a jako kamenivo do betonu [41].

Granulovaná struska vzniklá rychlým ochlazením má sklovitý charakter. Pokud je struska chlazená postupně, dochází ke krystalizaci za vzniku polykrystalického materiálu, který nevykazuje latentní hydraulicitu. Protože strusky obsahují také hořčík, vznikají minerály jako akermanit (C_2MS_2), který dává s gehlenitem ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SiAl})_2\text{O}_7$) směsné krystaly melilitového typu. Melilit patří k hlavním fázím vysokopecní strusky. Jako jeho souhrnný vzorec se udává $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$. Koncovými členy tohoto vzorce mohou být také akermanit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$) nebo gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). Další hlavní složkou vysokopecních strusek je kromě melilitu také merwinit (C_3MS_2) [50].

Mezi další struskové minerály patří gehlenit (C_2AS), který je jen omezeně stabilní, belit (v rychle chlazené strusce jako $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, v pomalu chlazené jako málo hydraulický $\gamma\text{-C}_2\text{S}$), dále pseudowollastonit (CS) a rankinit (C_3S_2). Kromě nich se ve strusce mohou vyskytovat i další minerály, jako například monticellit (CMS) a dále třeba vápenaté alumináty (C_5A_3 , CA , CA_2) [41], [50].

Obsah skloviny se zvyšuje s teplotou tavení strusky a je hlavním faktorem, který po granulaci zvyšuje hydraulicitu strusky. Mikroskopickým pozorováním bylo zjištěno, že granulovaná struska bývá jen málokdy čistě sklovitá. Nejčastěji se jedná o směs skelných průsvitných nebo mléčně bílých částic, mezi kterými se nacházejí tmavé skvrny krystalických sloučenin. Takovýto produkt je charakterizován jako sklo nacházející se v určitém stupni sklovitosti, tedy částečně krystalické [41].

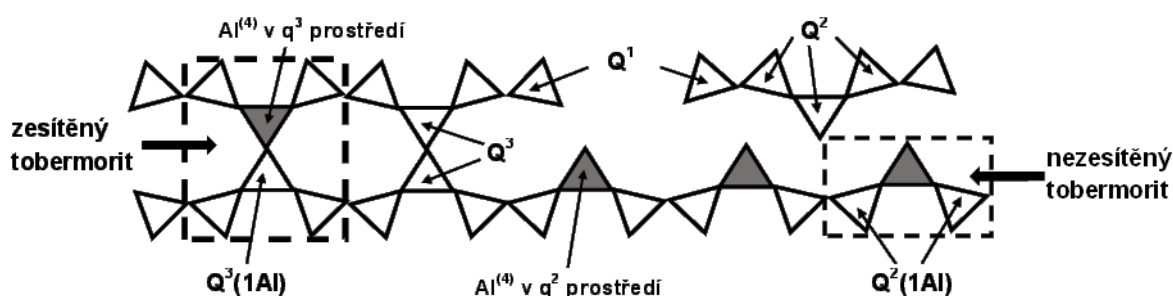
Sled procesů tuhnutí a tvrdnutí v systému GVS a alkalického aktivátoru definoval Gluchovskij v [56] jako částečný přechod alkalických kationtů ze strusky do roztoku. Následuje vytvoření koloidní vrstvy sodných silikátů na povrchu částic strusky a rozpouštění hlinitých aniontů přímo v sodném silikátu. Nastává tvorba C-S-H fází v amorfním stavu, vznik kalciumaluminosilikátových hydrátů a tvorba zeolitických produktů různého složení.

Četné studie uvádějí, že hlavním reakčním produktem GVS v přítomnosti dostatku reakčního hliníku je gel typu C-A-S-H. Jinak vzniká struktura typu C-S-H zároveň se sekundárními produkty jako je AFm (alumoferitmonosulfát), hydrotalcit (pokud je přítomno relativně vysoké množství MgO) a zeolity gismondin a garronit (vytvořené v pojivech s vysokým obsahem AlO^- a obsahem MgO nižším než 5%) [7], [57], [58].

Struktura alkalicky aktivované GVS a složení produktu typu C-A-S-H závisí především na povaze použitého aktivátoru. Pokud je tento produkt vytvořený pomocí

aktivátoru NaOH, vykazuje vyšší poměr Ca/Si a uspořádanou strukturu než gel vytvořený aktivací vodním sklem [7]. Puertas a kol. [59] zjistili, že gely vytvořené vodním sklem budou mít pravděpodobně strukturu srovnatelnou s fázemi typu tobermoritu. Myers a kol. [60] následně vyvinuli strukturní model pro popis těchto gelů, které jsou tvořeny zesítěnými a nezesítěnými jednotkami podobných tobermoritu (obr. 8), což umožňuje výpočet délky řetězce, poměru Al/Si a stupeň zesítění pro tyto složité struktury, které nemohou být plně popsány standartními modely pro nezesítěné C-S-H gely.

V nedávné době bylo zjištěno, že část chemicky vázaného Ca^{2+} v C-A-S-H fázích je nahrazena Na^+ . To vede k tvorbě gelu typu C-(N)-A-S-H. Tento typ fáze byl prokázán jak při aktivaci GVS pomocí NaOH, tak v GVS aktivované pomocí vodního skla [7].



Obr. 8 Schématické znázornění zesítěvané a nezesítěvané struktury tobermoritu, která reprezentuje celkovou strukturu C-(N)-A-S-H gelu [60].

Chemické a mineralogické rozdíly mezi GVS z různých zdrojů brání úplnému porozumění vývoje struktury alkalicky aktivovaných materiálů. Douglas a kol. [61] uvádí 28 denní pevnosti v tlaku u GVS s různým obsahem MgO (9, 12 a 18 hm. %), aktivované vodním sklem. U GVS obsahující 18 % MgO udává pevnost v tlaku 3x vyšší než bylo získáno aktivací GVS s 9 % MgO. To je v souladu s výsledky nedávné studie, kterou provedli Ben Haha a kol. [62]. Ti aktivovali GVS s obsahem MgO mezi 8 a 13 %. Zjistili, že zvýšený obsah MgO vedl k rychlejší reakci a vyšší pevnosti v tlaku v důsledku tvorby většího množství produktů typu hydrotalcitu. Tím se redukuje množství hliníku v gelech typu C-S-H při použití vodního skla jako aktivátoru. Při použití NaOH jako aktivátoru tato souvislost pozorována nebyla.

V GVS s různým obsahem Al_2O_3 (mezi 7 až 17 hm. %) bylo zjištěno, že zvýšený obsah Al_2O_3 snižuje intenzitu reakce v první stádiu hydratace a tím snižuje pevnost v tlaku výsledného pojiva. Souvisí to se snížením poměru Mg/Al v hydrotalcitu. Vyšší obsah Al_2O_3 potom vede ke tvorbě stratlingitu ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_2(\text{OH})_{10} \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$). Avšak po 28 hodinách hydratace GVS s různým obsahem Al již nebyly žádné významné strukturní změny nebo mechanické rozdíly prokázány [63].

Studium GVS se také ubírá směrem tvorby produktů reakce GVS pouze s vodou v nepřítomnosti alkalických aktivátorů. Takovéto pasty ztuhly v důsledku dostatečné doby hydratace (uvádí se 20 let hydratace) a vytvořily spíše C-S-H fáze smíchané s Mg-Al

hydroxidy. Samotné C-S-H má omezenou schopnost k zachycení Al a tvorbě prostorových sítí. Je to podmíněno geometrií křemičitých řetězců a termodynamikou iontové substituce do maximálního poměru Al/Si, který by měl být menší než 0,20 [7], [22], [63].

4.3.2 Elektrárenský popílek

Popílký jsou zplodiny vznikající při spalování tuhých paliv, skládající se převážně z malých částeczek křemičitého skla [41]. Popílký mohou obsahovat zbytky jílu, písku a organických látek přítomných ve spalované surovině [64]. Jde o popílký, které vznikají převážně v tepelných elektrárnách a jiných průmyslových topeništích [41].

Elektrárenský popílek vzniká v tepelných elektrárnách při spalování uhlí. Jedná se o nespalitelné anorganické podíly, které byly do uhlí splaveny podzemní vodou nebo byly součástí rostlin. Méně kvalitní uhlí obsahuje více těchto nespalitelných příměsí (popelovin) [54]. Jsou zachycovány ve spalinových odlučovačích. Hlavní složkou popílků jsou především následující oxidy: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO a Fe_2O_3 . Z ekotoxikologického hlediska je v popílcích důležitý zejména obsah stopových prvků (těžkých kovů) jako je Cr, Pb, Ba, Zn, Ag, Hg a As [65].

Popílký jsou heterogenní směsí částic, které se liší velikostí, tvarem a chemickým složením. Tyto parametry jsou dány typem spalovacího zařízení a také typem spalovaného uhlí. Popílek obsahuje 2 – 20 % nedopalu, což může mít negativní dopad na objemovou stálost vyrobené maltoviny. Z mineralogického hlediska je přítomen křemen, mullit, hematit, rutil a 79 – 95 % skelné fáze. V ní mohou být obsaženy i těžké kovy a radionuklidy [19], [65], [67].

Pro použití popílků ve stavebnictví je důležité chemické a mineralogické složení a také jeho granulometrie. Jemnozrnný popílek má sypanou hmotnost 800 kg.m^{-3} , hrubozrnný 900 – 1200 kg.m^{-3} . V hrubších podílech převažují zrna bohatá na SiO_2 a Fe_2O_3 , v jemných spíše zrna s vyšším obsahem Al_2O_3 , CaO , MgO a SO_3 . Navíc s rostoucí jemností popílků roste i jeho pojivová schopnost [26]. Složení popílku je nejvíce ovlivněno chemickým složením hlušiny z uhlí, ale i způsobem topení, hlavně nejvyšší teplotou topení, délkou žárového pásma, množstvím spalovacího kyslíku, chladnutím. Mezi nejlepší patří popílký černouhelné, lze však využívat i popílký hnědouhelné [68]. O kvalitě popílků vypovídá nízký obsah uhlíku, vysoký obsah skelné fáze, nízký obsah alkálií a jemnost mletí [50].

Většina popílků není sama o sobě hydraulická. Jsou-li však míseny s vodou a s hydroxidem vápenatým (např. z cementu), reagují a vytvářejí shodné produkty jako při reakci cementu s vodou. Tato reakce se liší dle druhu a typu popílku a je označována jako pucolanita. Popílek, který byl delší dobu skladován ve vlhku, může mít pucolánové účinky porušené [92].

Pucolánovou reakci popílků můžeme definovat jako reakci oxidu křemičitého (SiO_2) a oxidu hlinitého (Al_2O_3) z popílku s hydroxidem vápenatým (Ca(OH)_2), při níž vznikají vápennokřemičité a vápennohlinité hydratační produkty. Pro hodnocení pucolánové aktivity popílků je důležité brát v úvahu nejen schopnost vázat hydroxid vápenatý, ale i časový vývoj reakce mezi popílkem a hydroxidem vápenatým [92], [93].

Pucolánové vlastnosti popílků za normální teploty závisí na obsahu skloviny a podílu SiO_2 ve sklovité fázi. Vzhledem k nízké reaktivitě mullitu s CaO je mullit obsažený v popílků velmi nežádoucím minerálem. Elektrárenské popílků vykazují tím vyšší reaktivitu, čím je ve sklovině více SiO_2 a současně čím méně je v ní mullitu [67].

Při použití popílků je potřeba brát v úvahu tyto vlastnosti [26]:

- Pojivovou schopnost popílků. Ta je vyvolána přítomností zásaditě reagujícího CaO spolu s přítomnými aktivními fázemi kalciumsilikátů, kalciumaluminátů a kalciumferitu schopných hydraulického tvrdnutí.
- Pucolánové vlastnosti. Jsou u popílků vyvolány přítomností SiO_2 a hlinitokřemičitanů.
- Nepojivová vlastnost. Tato je dána přítomností neaktivního SiO_2 .

Pucolánová aktivita popílků se zjišťuje třemi metodami [68], [76]:

- chemické metody,
- fyzikální metody,
- mechanické postupy.

Mezi chemické metody patří zkouška založená na kontinuálním promíchávání konstantní navážky popílků, rozmíchaného s určitým podílem vody zbavené CO_2 a odstupňovaným podílem CaO . V daných časových intervalech se odebírají vzorky suspenze, v nichž se stanoví obsah CaO po předchozím odfiltrování pevného podílu. Ze stanoveného a původního množství CaO se vypočítá jeho podíl, který v dané době zreagoval s popílkem [67].

Za jednu z hlavních fyzikálních metod lze považovat kalorimetrii. Ta je založena na stanovení uvolněného tepla v průběhu rozpouštění popílků ve směsi kyseliny dusičné a fluorovodíkové během jedné hodiny [67].

Mechanická zkouška je založena na zjišťování pevnosti v tlaku laboratorních vzorků připravených ze směsi popílků a portlandského cementu ve vhodném hmotnostním poměru. Ta jsou uložena danou dobu v prostředí nasycené vodní páry při 20°C . Vyšší hodnoty pevnosti v tlaku odpovídají kvalitnějšímu popílků [67].

Hodnocení pucolánové aktivity popílků, popsaná výše uvedenými metodami, nejsou mezi sebou srovnatelná. Množství vázaného CaO je ne vždy přímo úměrné pevnostem. Na danou pucolánovou aktivitu má vliv druh a vlastnost CaO nebo cementu. Proto byl navržen ukazatel pucolánového potenciálu, který zohledňuje možnost vázání vápenných iontů popílkem a podíl nárůstu pevností po delším časovém období. Tento ukazatel se vyjadřuje pomocí podílu $((\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 10)$ [50].

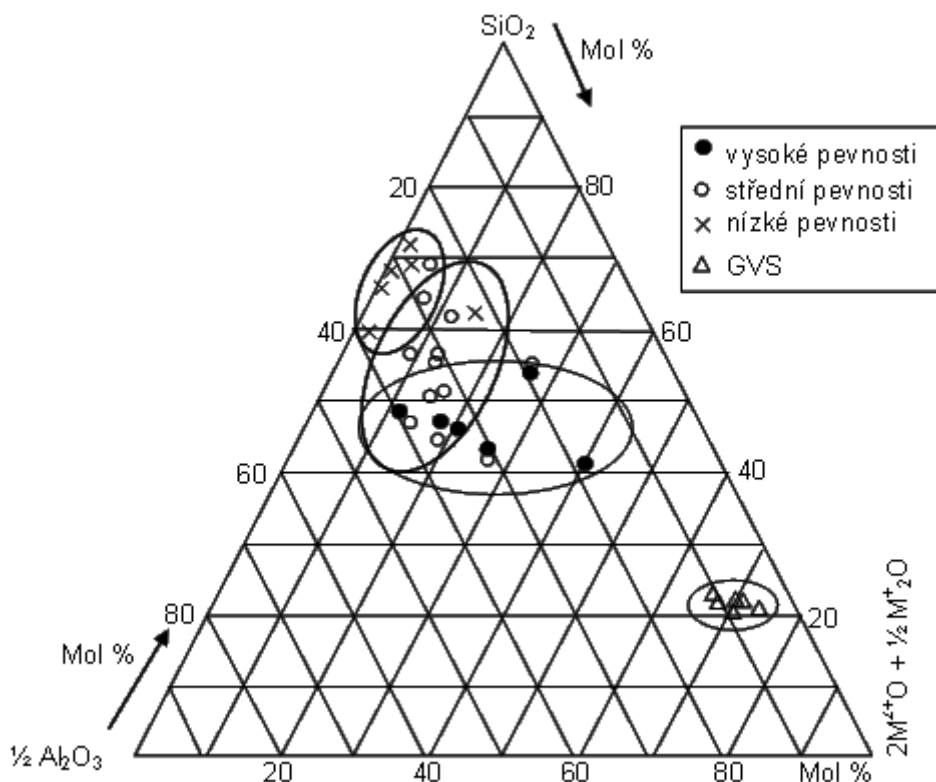
Elektrárenský popílek může být v betonech použit jako částečná náhrada pojiva, ale také i drobného kameniva. Vhodné jsou zejména popílků s vyšším obsahem oxidu vápenatého. Těmi lze v běžných cementových směších nahradit až 25 % portlandského cementu při zachování velmi podobných 28 denních pevností [69]. Jemný popílek z filtrů (průměr řádově v milimetrech) lze použít jako mikrokamenivo, které vylepší granulometrii směsi. Proti očekávání často umožní snížení vodního součinitele a tím se docílí snížení pórovitosti a zvýšení pevností [70].

Základní použití popílku v oblasti betonů lze rozdělit do dvou směrů [70]:

- Přímé použití do betonové směsi ve vyšším procentuálním zastoupení. Lze sem zařadit zejména lehké jemnozrnné betony, kde popílek zastupuje funkci plniva, ale i část pojiva. U obyčejných betonů může popílek nahrazovat pouze jemnou frakci přírodního kameniva.
- Nepřímé použití, kdy se použije umělé kamenivo vyrobené z odpadních produktů elektráren a tepláren do betonu. Umělé kamenivo může, podle svých vlastností, nahradit plně nebo jen částečně kamenivo přírodní.

Popílek, který se nejvíce používá ke geopolymerizaci, má nízkou hodnotu vápníku a označuje se jako popílek třídy F. Dále je možno použít také popílek třídy C. Jediný podstatný rozdíl mezi popílkem třídy F a C, z hlediska složení, je obsah vápníku. Popílek třídy C má jeho obsah významně vyšší. Popílek třídy C se však vyskytuje méně, než popílek třídy F [71], [72], [73].

Reaktivita popílků a povaha geopolymerních materiálů z nich vyrobených, se velmi liší. Existují trendy, jak srovnat složení popílků a pevnosti geopolymerů. (obr. 9) Obrázek ukazuje celkovou skladbu oxidů v různých popílcích a zároveň údaje o pevnosti dosažitelné aktivací těchto popílků. Rozdělení vzorků do pevnostních skupin poskytuje některé cenné informace i přesto, že pevnostní údaje nejsou přímo srovnatelné, protože hodnoty pocházejí z různých publikací, kde byly vzorky upravovány odlišně. Údaje o složení jsou převedeny na pseudo-ternární data pomocí kombinace kovů alkalických zemin ($M^{2+}O$) a alkalických kovů (M_2^+O), tj. modifikátorů skelné sítě, a jsou uvedeny jako suma všech vnesených modifikačních kationtů tak, že kation alkalického kovu se počítá jako jedna jednotka náboje a kation kovů alkalických zemin jako dvě [22], [71], [72].



Obr. 9 Pseudo-ternární systém složení popílku [71], [72].

Z obrázku 9 je patrné, že popílky s nízkým obsahem modifikačních kationtů mají tendenci vytvářet produkty alkalické aktivace s nízkou pevností, obecně pevnost roste se zvyšujícím se obsahem těchto modifikátorů v popílku třídy F. Dále lze konstatovat, že je důležitá přítomnost dostatečného obsahu Al. Ale ani toto složení není dostatečnou zárukou konečných vysokých pevností, vzhledem k ostatním faktorům, které v této analýze nejsou zahrnuty. Je to především velikost částic, obsah železa, přítomnost uhlíku a kontaminace sulfáty nebo chloridy. Nicméně se tato metoda jeví vhodná jako předběžný screening popílků [71], [72].

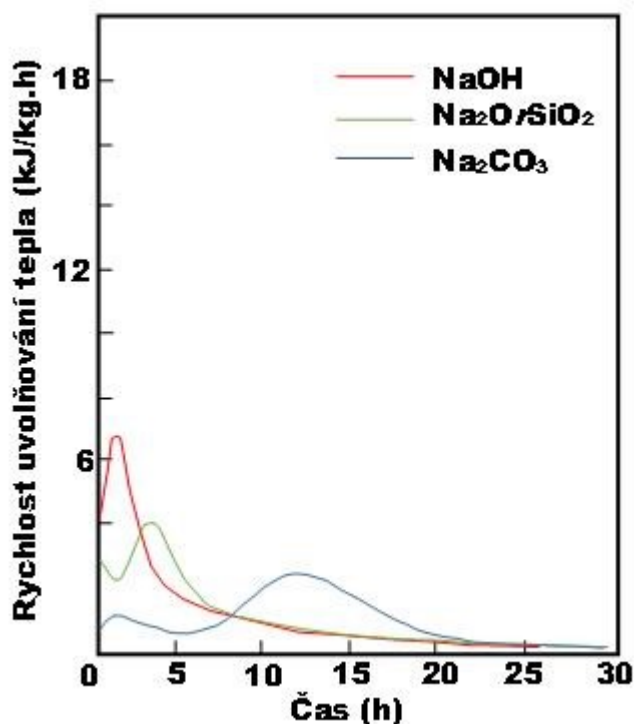
Jediný popílek na obr. 9, který není třídy F, ale třídy C, je vyobrazen černými body. Je patrné, že alkalickou aktivací popílku třídy C vznikají produkty s nejvyššími pevnostmi. Na obr. 9 je také zobrazeno složení několika druhů GVS, které mají velmi vysoký obsah Ca a nízký obsah Al ve srovnání s popílkem [71], [72].

Je zřejmé, že přesný průběh procesu geopolymizace bude záviset na zvoleném zdroji popílku a že žádné dva popílky se nebudou řídit stejným mechanismem geopolymizace. Proto je nutná detailní znalost fází, které popílek obsahuje, zejména těch, které se účastní procesu geopolymizace [74], [75].

4.4 Alkalické aktivátory

Jak již bylo zmíněno, reakce GVS s vodou po velmi dlouhé době povede k vytvoření tvrdého pojiva. Úlohou alkalického aktivátoru je tedy především urychlit tuto reakci a to je nejlépe dosaženo pomocí zvýšené hodnoty pH. V dnešní době se nejběžněji používají jako alkalické aktivátory vodní sklo (křemičitan sodný), hydroxid sodný, uhličitany – především Na_2CO_3 a sírany – hlavně Na_2SO_4 . Alkalické křemičitany a hydroxidy vytvářejí nejvyšší pH mezi těmito běžnými aktivátory, zatímco uhličitany a sírany vytvářejí mírně alkalické prostředí a produkují volný hydroxid potřebný pro aktivační proces reakcí s vápníkem z GVS [7].

Při studiu kinetiky reakce GVS s alkalickým aktivátorem pomocí izotermické kalorimetrie bylo zjištěno, že tato probíhá v pěti stupních – předindukce, indukce, zrychlení, zpomalení a dokončení. Vytváří se tak křivka tepelného toku, která je podobná křivce běžného portlandského cementu. Avšak doba a intenzita procesu uvolňování tepla během prvních hodin je závislá na typu použitého aktivátoru (obr. 10) [7].



Obr. 10 Izotermická kalorimetrie GVS s různými druhy alkalických aktivátorů [7].

Shi a Day [77], [78] ve své studii zaměřené na účinek různých typů aktivátorů, navrhli tři reakční modely pro alkalicky aktivované materiály. První, kdy je vrchol identifikován v prvních minutách reakce, je typický pro hydrataci GVS s vodou nebo Na_2HPO_4 . Druhý model představuje předindukční vrchol, po němž následuje indukční doba a druhý vrchol spojený s následným vysrážením reakčních produktů. Toto chování je typické u GVS aktivované pomocí NaOH. Třetí model zahrnuje počáteční dvojitý vrchol, po němž následuje indukční perioda a následné zrychlení reakce. Toto chování je přisuzováno GVS aktivované slabými solemi včetně křemičitanů, uhličitanů a fosforečnanů.

Účinek všech alkalických aktivátorů je silně ovlivněn hodnotou pH, protože ovlivňuje počáteční rozpouštění prekursoru a následné kondenzační reakce. Při aktivaci GVS je účinek pH také závislý na druhu použitého aktivátoru, zejména proto, že rozpustnost vápníku se snižuje při vyšším pH, zatímco rozpustnost SiO_2 a Al_2O_3 se zvyšuje. Přestože roztoky aktivované NaOH mají mnohem vyšší pH než roztoky aktivované vodním sklem, při srovnatelném množství GVS, vykazují křemičitany aktivovaná pojiva vyšší mechanické pevnosti. To je způsobeno dostatkem křemičitanů pro reakci s Ca^{2+} uvolněnými z rozpouštěné GVS, což vede k tvorbě hustých C-A-S-H produktů. Proto je potřeba pro výběr nejvhodnějšího alkalického aktivátoru brát v úvahu rozpustnost vápníku při daném pH roztoku, stejně tak i vzájemné působení kationtů dodaných aktivátorem, které podpoří tvorbu specifických reakčních produktů [7].

Další faktor, který může ovlivnit výsledné mechanické vlastnosti alkalicky aktivovaných materiálů je měrný povrch. Při použití GVS se středním měrným povrchem ($450 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) se dosáhlo nejvyšších mechanických pevností při použití aktivátoru vodníhoho

skla. Pokud se použije jako aktivátor NaOH nebo Na_2CO_3 je potřeba, pro dosažení obdobných hodnot pevností, měrný povrch materiálů zvětšit [79].

4.4.1 Vodní sklo

Vodní sklo lze charakterizovat jako roztok alkalických křemičitanů ve vodě. Je tvořeno především SiO_2 ve formě monomérů $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Větší jednotky vytvářejí řetězce $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ nebo $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$. S klesajícím podílem $\text{Me}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v alkalickém silikátu roste stupeň polykondenzace vodního skla. Průmyslově produkováné vodní sklo obsahuje až 40 % pevné složky, díky čemuž se vyznačuje poměrně vysokou viskozitou [2].

Základní charakteristikou vodního skla je silikátový modul $M_s = n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O})$. Molární poměr složek u průmyslově vyráběného sodnokřemičitého vodního skla se pohybuje v rozmezí 1 Na_2O : 2,0-3,3 SiO_2 . Hodnotu silikátového modulu lze upravit na danou hodnotu pomocí přídavku NaOH [1], [26]. Z hlediska vývoje pevností a doby zpracovatelnosti hmot na bázi GVS se podle [80] jeví jako nejvhodnější použít vodní sklo se silikátovým modulem $M_s = 2,0$.

Vodní sklo je nejrozšířenější aktivátor pro přípravu alkalicky aktivovaných materiálů na bázi GVS. Nejčastěji se používají komerčně vyráběné roztoky křemičitanu sodného nebo křemičitan sodný v práškové podobě. Použití aktivátoru v práškové podobě může mít za následek nižší počáteční pevnost, což je důsledek pomalejšího uvolňování alkálií v průběhu reakce. Také skutečnost, že práškový křemičitan je hygroskopický, může způsobit částečnou reakci před přidáním vody do směsi [7].

Hlavním reakčním produktem v pojivech na bázi GVS aktivovaných vodním sklem je málo krystalický gel typu C-A-S-H, jehož struktura je silně závislá na chemickém složení GVS a složení aktivátoru. Produkty reakce se rychle formují díky přítomnosti SiO_2 ve vysoké koncentraci [7].

Výsledky ^{29}Si a ^{27}Al MAS NMR prokázaly, že použitím vodního skla jako aktivátoru se vytváří C-A-S-H gel s relativně vysokým obsahem Q^2 a Q^3 míst, což je známkou vysokého zesílení struktury [58]. Zároveň bylo pozorováno snížení koncentrace Al v přemostěních struktury související s přírůstkem křemičitých jednotek. Vytvrzení při teplotě 45 °C vede k tvorbě vysoce stabilního C-S-H produktu, který má snížený stupeň zesílení (Q^3 a $Q^3(1\text{Al})$ nebyly pozorovány). To znamená, že vytvrzování může urychlit vytvoření konečných produktů, ale současně vede ke změně dlouhodobých vlastností alkalicky aktivovaných materiálů, zejména pokud dojde k vytvoření mikrotrhlin při vytvrzování [7].

Jako další reakční produkty, při použití vodního skla jako aktivátoru, byly zjištěny hydrotalcitové podvojně hydroxidy s vrstvou Mg-Al (pokud vstupní materiál obsahuje dostatek Mg) [58]. Pokud je obsah Mg nižší, byly pozorovány zeolitické produkty typu gismondinu s různým stupněm substituce Na/Ca. Další produkty, které byly zjištěny ve struktuře, jsou křemičité hydrogarnety a někdy také krystalické fáze AFm [7].

4.4.2 Hydroxid sodný

Při použití NaOH jako aktivátoru dominuje v produktech alkalické aktivace gel C-A-S-H společně se sekundárními fázemi bohatými na Al, jako jsou podvojně hydroxidy a/nebo

hydráty vápenatého hlinitanu (v závislosti na obsahu Al a Mg ve vstupní surovině). [81] Strukturní uspořádání gelu C-A-S-H je velmi podobné produktům hydratace portlandského cementu. Tato gelová fáze vykazuje vlastnosti podobné 14 Å tobermoritu. Struktura C-A-S-H gelu je tedy tvořena tetraedricky koordinovanými křemičitými řetězci a tetraedry hliníku. Tento hliník je hlavním místem, kde probíhá zesíťení křemičitých řetězců. (obr. 8) Mezivrstvy jsou bohaté na vápník a hydratační vodu [7].

Pokud použijeme jako aktivátor NaOH, znamená to, že už není do systému dodáván žádný další křemík, poměr $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ bude tedy vyšší než v pojivech aktivovaných vodním sklem. Nicméně, nezávisle na použitém aktivátoru, gel typu C-A-S-H vytvořený aktivací GVS má nižší obsah Ca než hydratovaný portlandský cement, jehož poměr Ca/Si je obvykle mezi 1,5 – 2,0 [82].

Hydroxidy se obvykle mísí s hlinitokřemičitými materiály ve formě vodného roztoku. Je to dáno vysokým stupněm uvolňování tepla při rozpouštění pevných alkalických hydroxidů ve vodě. To by mohlo způsobit ve vznikajícím gelu velká tepelná napětí [7], [54].

5 NUKLEACE V HETEROGENNÍCH SYSTÉMECH

Proces hydratace charakterizuje reakce bezvodých minerálů s vodou. Na výsledném efektu procesu hydratace se mohou podílet různé částečné děje. Patří mezi ně především [50]:

- reakce na hranici fází,
- proces nukleace, vznik zárodků nových fází,
- transportní děje, přenos hmoty ze základů do produktů, děje se především difuzí,
- krystalizační děje, tj. procesy růstu krystalů vznikajících hydrátů.

Každé zrno u cementů ve skutečnosti představuje polyminerální útvar. Každá z jednotlivých fází zde reaguje s vodou určitou rychlostí svým vlastním mechanismem. Zároveň jsou tyto děje ovlivněny ostatními reakcemi v okolí. Dobře známé je především vzájemné působení dvou nejrychleji reagujících minerálů - C_3S a C_3A [50].

V kontaktu s tuhou fází je fáze kapalná, která hraje zvlášť podstatnou roli. Kolem konkrétních minerálů se vytvářejí mikrooblasti, ty se liší teplotou (v důsledku probíhajících reakcí), složením, a tím zpětně podmínkami další difuze. Veškeré tyto jevy dále určují proces hydratace [50].

Ovlivnění stádia tuhnutí, a také zrychlení tempa tvrdnutí, to jsou dvě možnosti, kterými lze urychlit hydrataci. Lze hovořit o usměrňování indukční periody ve smyslu jejího možného zkracování, nebo o zvýšení intenzity další etapy stoupající rychlosti hydratace. K tomuto účelu se používají materiály označované jako urychlovače tuhnutí a tvrdnutí (pro ovlivnění obou jmenovaných dějů) a materiály označené jako urychlovače tvrdnutí (pro pozdější procesy). Z některých technologických nebo ekonomických důvodů je výhodné urychlení tuhnutí a tvrdnutí cementu, např. umožňuje utěšňování vodních průsaků, betonování při nízkých teplotách, různé speciální stavby apod. [50].

Mezi charakteristické anorganické urychlovače hydratačních procesů patří chloridy, hlavně $CaCl_2$, draselné a sodné soli (především sírany, v malé míře uhličitany) a dusičnany. Urychlovačů na organické bázi je méně, nejvýznamnějším představitelem jsou trietanolamin, sacharóza a mravenčan sodný. Účinek těchto látek může být různý. Běžné jsou i protichůdné účinky jako např. urychlení při nízkých koncentracích nebo naopak může dojít k zpomalení hydratace při velké koncentraci činidla [50], [67].

Při současném rozvoji výroby stavebních hmot se ve výrobě se ve větší míře uplatňují některé další látky, které ovlivňují hydratační procesy. Kromě výše zmíněných urychlovačů můžeme mezi ně zařadit přísady zpomalující tuhnutí (cukry, škroby), plastifikátory (lignosulfany) a provzdušňující přísady (pryskyřice) [67], [83].

Nukleace a růst krystalů patří mezi procesy, jež se podílejí na průběhu reakcí v heterogenních strukturách. Nukleace z homogenního prostředí značí vytváření shluků, jejichž rozměry budou řádově v nanometrech. V tomto případě je potom vznik těchto nukleí (zárodků) spojený s tvorbou nového fázového rozhraní. Přecházení molekul z původní homogenní fáze do nové stabilní fáze (např. z kapaliny do krystalu) je spojen s poklesem Gibbsovy energie systému, zatímco proces vytváření nového fázového rozhraní je spojen

s růstem Gibbsovy energie systému. Součet těchto dvou složek má maximum ΔG^* při kritické velikosti zárodku. O skutečný zárodek se jedná, až když se vytvoří útvar o velikosti, který je schopen dalšího růstu za snížení celkové Gibbsovy energie [1].

Hodnotu energetické bariéry ΔG^* lze snížit pomocí přítomnosti cizího povrchu v systému, kterým mohou být především cíleně vnesené částice. V takovýchto případech se jedná o heterogenní nukleaci. Ta se dnes využívá v některých technologiích (např. výroba sklokeramických materiálů). Zárodky, které mají nadkritickou velikost, rostou přísunem hmoty z okolí. Rychlost tohoto růstu je potom dána součtem rychlosti povrchového děje, kterým hmota vstupuje do struktury nové fáze a rychlosti, jež hmota tvořící novou fázi dosahuje povrchu zárodků. Důležitou roli hraje také teplota ovlivňující difuzní procesy [1].

U cementů, ale i u pucolánů, může být jednou ze zajímavých možností urychlení reakcí v prvních stádiích hydratace přidávání krystalizačních zárodků. Tyto zárodky budou vytvářet podmínky pro rychlejší nukleaci novotvarů, vytváření pevnějších srůstů mezi nimi, ideálnější obrůstání základní hmoty skeletu mikrostruktury a následující vyplňování kalciumsilikáthdrátovým gelem, dále mohou být i aktivním reaktantem při tvorbě ettringitu. Například se doporučuje možnost přípravy krystalizačních zárodků rychlým ochlazením portlandského slínku ve vodě z asi 1400 °C na 50 – 100 °C s následující izotermickou výdrží. Při tom dojde k tvorbě xonotlitu, jež tvoří vhodné krystalizační zárodky při hydrataci cementu [50].

6 PÓROVITOST POJIVOVÝCH SYSTÉMŮ

Pojivové systémy, jednak na bázi cementů, ale také alternativní typy, které jsou představovány soustavami alkalicky aktivovaných latentně hydraulických látek (LHL), jsou velice složité heterogenní soustavy. Pochody tuhnutí a tvrdnutí všech anorganických pojiv a kompozitních materiálů jsou hydratační procesy spojené se změnami mikrostruktury systémů a fázového složení. O průběhu těchto procesů a tedy i výsledku rozhoduje celá řada jednotlivých vlivů a okolností (fázové a chemické složení, granulometrie práškového pojiva, poměr kapalné a tuhé složky systému, teplota, plniva, přísady, podmínky ošetřování atd.).

Výsledná hmota v každém časovém úseku od smíchání surovin je složená ze tří podílů:

- dosud nezreagovaných surovin – tedy hlavně amorfních a dále minoritních krystalických součástí v původním stavu,
- počátečních produktů alkalické aktivace - převážně amorfních, s proměnlivým chemickým složením a různorodým uspořádáním,
- produktů definitivních s krystalickou strukturou, konkrétního složení a mikrostruktury.

Stejně jako v jiných heterogenních produktech postupně se utvářejících, jsou konkrétní užité vlastnosti závislé na poměrech uvedených tří součástí, jejich složení a výsledné mikrostruktuře celku. Schopnost identifikace konkrétního stavu potom umožní ovlivňování průběhu hydratačních procesů a jejich modifikování pro získání výrobků požadované kvality [1].

Podle autorů [84] obsahují pojiva na bázi alkalicky aktivovaných materiálů jen velké póry větší než 1 μm . Z toho důvodu nepodléhají destrukci, ani když jsou šokově zahřívány ještě mokré materiály. Při vyšších teplotách, mezi 200 – 600 $^{\circ}\text{C}$, v důsledku postupného rozkladu C-S-H fází, dochází ke vzniku malých pórů. Nad teplotou 600 $^{\circ}\text{C}$ se zvětšuje velikost pórů a také celkový objem pórů. Nad teplotou 1200 $^{\circ}\text{C}$ dojde k tak velkému zvětšení velikosti všech pórů, že dojde k zdánlivému zmenšení celkového objemu pórů.

Podstatnými funkčními parametry zatvrdnutého pojiva či kompozitního materiálu jsou jeho pevnosti, obzvláště pevnost v tlaku, a také odolnost vůči vlivům okolního prostředí. Tato kritéria především souvisejí s uspořádáním hydratovaného systému, který je hodnocen jako pórovitost. Zatvrdnuté cementové pojivo potom obsahuje tři typy pórů [1]:

- gelové póry, mající střední velikosti několika nm, gelová hmota, i když je pórovitá, je nepropustná pro vodu (i pro korozní roztoky),
- kapilární póry, velikosti 1 – 10 μm , které vznikly odpařením vody, jež se nespotřebovala při hydrataci a tvorbě gelu. Tyto póry jsou pro další vodu propustné,
- makropóry, velikosti několika mm, vzniklé hlavně při mísení směsi, chybami při zpracování, nebo byly uměle vytvořeny (pórobetony).

Mikroskopické pozorování struktury zatvrdlého cementového pojiva je v různých místech rozdílné. Zdánlivě homogenní pojivo vykazuje porézní strukturu o různém tvaru pórů

a různé velikosti. Porézní struktura je charakterizována porozitou, specifickým povrchem pórů, měrným objemem pórů a jejich distribuční funkcí [86].

Hmotnostní poměr vody k cementu se udává tzv. vodním součinitelem (w/c , kde w je obsah vody a c obsah cementu, hodnoty v hm.%), a ten určuje celkový obsah vody v cementové kaši. Obdobně lze vyjádřit poměr l/s (kde l je obsah kapalných složek - roztok aktivátoru + voda - a s obsah pevných látek, hodnoty v hm.%) u alkalicky aktivovaných systémů. Část vody při tuhnutí přechází do reakčních produktů. Přebytečná voda, která v systému zůstane, se odpaří, a zůstanou po ní kapilární póry. Abychom dosáhli tvorby hutného produktu (s dobrou korozní odolností a nejlepšími pevnostmi) je tedy potřeba použít optimální vodní součinitel. Nedostatek vody neumožní plný průběh hydratace a vede k vyšší pórovitosti, vysoký obsah kapalné fáze povede rovněž k tvorbě pórovitého produktu.

Zřetelnou souvislost s pórovitostí hmot mají pevnosti v tlaku – čím nižší pórovitost, tím vyšší pevnosti a opačně. Zároveň s pórovitostí také úzce souvisí i korozní chování hmot. Pevnost hmoty o dané porozitě se dá vyjádřit vztahem [85]:

$$S = S_0 \cdot e^{-k \cdot p} \quad (\text{Pa}) \quad (1)$$

kde S je pevnost hmoty o dané porozitě (Pa),

S_0 - pevnost materiálu o nulové porozitě (Pa),

p - porozita (1),

k - konstanta (charakteristika materiálu) (1).

Pevnosti hydratovaných systémů lze zvyšovat změnou pórovitosti. V technologiích zpracování betonů na bázi portlandských cementů jsou v tomto směru používány a rozšiřeny tyto způsoby [50]:

- Syčení betonu organickými monomery, jež polymerizují v pórech.
- Syčení betonu organickými polymery, jež následně vyplní póry.
- Tvarování betonových prvků lisováním při malém vodním součiniteli.
- Technika „zahušťování“ záměsi, tzv. DSF. Používá se především mikrosilika (velice jemný SiO_2 z výroby ferosilicia o velikosti částic do $1 \mu\text{m}$). Pracuje dvojím způsobem – vyplňuje póry a také reaguje s Ca(OH)_2 vytvořeným při hydrataci minerálů portlandského slínku a tvoří sekundární produkty typu C-S-H v pórech.
- Vytváření struktury bez makrodefektů (MDF = Macro – Defect – Free). Jde o soubor postupů, spočívajících v přidávání polymerů ve vodě rozpustných při nízkém vodním součiniteli, s použitím intenzivního mísení směsi. Polymer snižuje tření mezi částicemi záměsi, tím umožňuje její hutnější uspořádání.

Znalost mikrostruktury alkalicky aktivovaných materiálů je významná. Mechanická pevnost pojiva jednoznačně souvisí s jeho složením, síť pórů hraje významnou roli při určování jeho životnosti. Hlavní mechanismy degradace alkalicky aktivovaných poжив zahrnují působení agresivních činidel. Pokud jsou tyto systémy málo porézní nebo úplně neporézní, nemohou tyto činidla vnikat do materiálu a poškodit tak chemickou strukturu nebo způsobit korozi vložené výztuže [86].

Další výzkumy prováděné v oblasti zlepšování vlastností zatvrdnutých pojiv a kompozitů se orientují na tzv. nanocementy a nanobetony, např. [87] Kompaktnější mikrostruktura je vytvářena přidavky velice jemných částic, např. nanosiliky, nano-TiO₂, nano-montmorillonitu apod. Takovýto postup může mít celou řadu variant, nanočástice mohou plnit aktivní, ale i pasivní roli.

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Z výše uvedených úvah byl odvozen i námět této disertační práce, který spočívá ve výzkumu mikrostruktury zatvrdnutých alkalicky aktivovaných systémů modifikovaných přidavkem nukleátorů, použitím jednak mikročastic pórobetonu a také nanočástic typu C-S-H fází, vytvořených technikou sol-gel přes roztok. Tyto nukleátory různých velikostí mohou ovlivnit kinetiku a rozsah tvorby vazných C-S-H fází v alkalicky aktivovaném systému a tím i výslednou pórovitost produktu.

Je známo, že výsledkem alkalické aktivace GVS je C-S-H gel, tvorba geopolymerních produktů je pro nízký obsah Al_2O_3 omezena. Proto je potřeba pro tvorbu třídimenzionální hlinitokřemičité sítě geopolymery použít ještě další surovinu s vysokým obsahem SiO_2 a Al_2O_3 . Další součástí disertační práce tedy bylo, kromě modifikování mikrostruktury pomocí nukleátorů, také studium možností ovlivnění vzniku geopolymerních fází v alkalicky aktivovaných systémech pomocí přidavků vhodně zvolených příměsí. Jako nejlepší se jeví použití elektrárenského popílku hlavně z důvodu vysokého podílu SiO_2 a Al_2O_3 . Vnášením elektrárenského popílku do alkalicky aktivovaných systémů by se měla zajistit tvorba S-A-H fází geopolymerního typu (tento fakt prokázala například práce [107]). Pro porovnání vlastností nově vzniklé struktury byly použity komerčně vyráběné produkty na bázi metakaolinu Mefisto L05 a Baucis LNa.

Účinkem nukleátorů a příměsí se předpokládá ovlivnění časového průběhu hydratačních pochodů, které budou doprovázeny modifikováním nově vznikající mikrostruktury produktů. Pro sledování vlivů nukleátorů na strukturu byly nejprve použity tyto metody:

- pevnost v tlaku (PTL),
- rtg difrakční fázová analýza (RTG),
- kombinované termické analýzy (DTA + TG),
- skenovací elektronová mikroskopie (SEM).

Vzhledem k převážně amorfnímu charakteru hydratačních produktů tyto metody hodnocení dostatečně neprokázaly změny ve struktuře. Proto byl vliv nukleátorů a příměsí na fázové složení sledován pomocí dalších nepřímých metod:

- rtuťová porozimetrie,
- měření pH,
- izotermická kalorimetrie,
- termická stabilita.

Výběr metod byl podřízen možnostem pracoviště realizace práce. Obecně uznávaná metoda pro identifikaci produktů hydratace, a to MAS NMR není na předmětném pracovišti dostupná a nebyla v této práci uplatněna.

7.1 Použité suroviny

Suroviny použité pro sledování vlivů nukleátorů a příměsí na strukturu alkalicky aktivovaných látek byly:

- granulovaná vysokopecní struska z firmy ArcelorMittal, a.s. Ostrava,
- roztok vodního skla od prodejce KITTFORT Praha, s.r.o.,
- pórobeton z firmy Porfix Ostrava, a.s.,
- laboratorně připravené C-S-H fáze,
- elektrárenský popílek z Elektrárny ČEZ, a.s. Dětmarovice,
- Mefisto L05 a Baucis LNa z produkce firmy České lupkové závody, a.s. jako referenční materiály,
- destilovaná voda.

7.1.1 Granulovaná vysokopecní struska

Základní druhotnou surovinou, v největší míře využívanou při vývoji a produkci alkalicky aktivovaných pojiv na celém světě, je granulovaná vysokopecní struska – GVS. Vzniká jako sekundární podíl při výrobě surového železa rychlým chlazením (tzn. granulace). Pokud GVS rychle ochladíme, vytváří skelný (amorfní) stav. To je dáno poměrně vysokým obsahem SiO_2 , ten je charakteristický tím, že po roztavení má vysokou hodnotu viskozity, která umožní snadné podchlazení na amorfni stav. Výsledkem je získání převážně skelné GVS, která ovšem obsahuje zbytek krystalického podílu ve formě minerálu (např. merwinit, melilit, akermanit, dikalciumsilikát apod.).

V ČR jsou dominantními producenty GVS firmy ArcelorMittal Ostrava, a.s., kde vzniká ročně asi 802 tisíc tun vysokopecní strusky a Třinecké železářny, a.s. s roční produkcí 727 tisíc tun. [96] Kvalita obou strusek je velmi stabilní, především z hlediska chemického složení. Obě tyto strusky jsou tedy vhodné pro další zpracování.

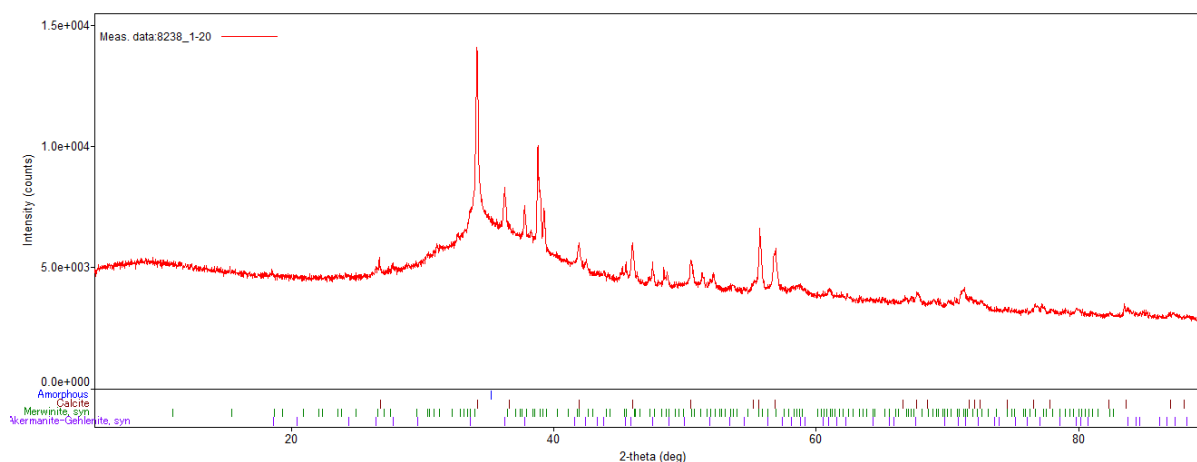
Hlavní vstupní surovinou, použitou v této práci, byla granulovaná vysokopecní struska, která pochází z produkce firmy ArcelorMittal Ostrava, a.s., a byla granulovaná přímo v závodě. Její semletí bylo provedeno firmou Kotouč Štramberk, spol. s r.o. Chemické složení je uvedeno v tab. 1.

Z tabulky 1 vyplývá, že granulovaná vysokopecní struska je tvořena především oxidy CaO , SiO_2 , MgO a Al_2O_3 . Hlavní oxidy podílející se na tvorbě C-S-H fází (SiO_2 a CaO) mají nejvyšší zastoupení.

RTG difrakce použité GVS prokázala její amorfní charakter a také přítomnost zbytků krystalického podílu ve formě minerálů merwinitu a akermanitu a podílu kalcitu (obr. 11).

Tabulka 1 Chemické složení použité GVS.

Složka	(hm.%)	Složka	(hm.%)
Na ₂ O	0,96	V ₂ O ₅	0
MgO	9,85	Cr ₂ O ₃	0,01
Al ₂ O ₃	7,19	MnO	0
SiO ₂	36,28	Fe ₂ O ₃	0,33
P ₂ O ₅	0,04	CoO	0
SO ₃	1,42	NiO	0
Cl	0,02	CuO	0
K ₂ O	0,32	ZnO	0
CaO	42,67	ZrO ₂	0,01
TiO ₂	0,29	Ba	0,1



Obr. 11 RTG difraktogram GVS.

7.1.2 Vodní sklo

Tvorba hydratačních produktů při alkalické aktivaci LHL závisí na druhu a množství aktivátoru. Řada prací dokládá, že vhodnými surovinami jsou hydroxidy, křemičitany a uhličitany sodné, případně draselné. Jejich roztoky způsobují destrukci původních neuspořádaných struktur výchozích pevných surovinových složek a působí také jako katalyzátory následných polykondenzačních reakcí [97]. Rozbor působení různých alkalických roztoků vedl k obecnému názoru, že nejlepšími aktivátory jsou koloidní roztoky křemičitanů (tzv. vodní skla), hlavně sodná, upravovaná přísady roztoků NaOH na konkrétní hodnoty molárních poměrů SiO₂/Na₂O označovaných jako silikátový modul (M_S). Významnou roli pro průběh hydratace surovinových složek, zvláště GVS, má hodnota pH užitého alkalického aktivátoru. Vysoké pH aktivátoru urychluje rozpouštění odolné povrchové vrstvy zrn GVS a ovlivňuje tvorbu výsledných C-S-H fází i konkrétní poměr Ca/Si v nich. Hodnota pH aktivátoru má významný vliv na zpracovatelnost záměsi a časový průběh tuhnutí. S růstem pH klesá viskozita systému, což usnadňuje formování vzorků a vede

k vyšším pevnostem hmot. Současně se ale zkracuje doba tuhnutí záměsí. Z hlediska požadavků na tyto technologické parametry hmot se v konkrétních případech volí hodnoty M_S nejčastěji v rozmezí $M_S = 1,0 \sim 2,0$. Podobné modifikování vlastností surovinových směsí i produktů souvisí také s koncentrací aktivátorů, nejčastěji klasifikovaných dávkou Na_2O vzhledem k pevným složkám směsí. Doporučují se dávky $2 \sim 9$ hm. % Na_2O .

K alkalické aktivaci granulované vysokopecní strusky bylo použito vodného roztoku křemičitanu sodného (vodní sklo - výrobce Kittfort Praha, s.r.o.). Pro toto vodní sklo byla stanovena hustota hustoměrem a provedena chemická analýza podle následujícího postupu.

Pro stanovení obsahu Na_2O byla použita odměrná analýza. Nejprve bylo vodní sklo řádně promícháno a poté se připravil zásobní roztok. Navážilo se 10 g tekutého vodního skla, s přesností na 0,01 g, do odměrné baňky o obsahu 500 ml. Po doplnění destilovanou vodou po značku a vytemperování byl zásobní roztok připraven ke stanovení množství Na_2O . Do kádinky se odpipetovalo 50 ml z tohoto zásobního roztoku a titrovalo se roztokem HCl o koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ na indikátor methylovaný. Obsah Na_2O se vypočítal podle vztahu:

$$X = \frac{V_1 \cdot c_1 \cdot 3,10 \cdot V_{ZR}}{m \cdot V_P} \quad (\%) \quad (2)$$

kde V_1 je spotřeba HCl při titraci (ml),

c_1 - koncentrace roztoku HCl ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),

m - hmotnost navážky (g),

V_{ZR} - koncentrace roztoku HCl ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),

V_P - koncentrace roztoku HCl ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Pro stanovení množství SiO_2 byla použita gravimetrická analýza. Do kádinky se navážilo přibližně přesně 1 g vzorku vodního skla. Přidalo se 5 ml koncentrované HCl a vzorky se odkouřily na vodní lázni do sucha. Postup se opakoval dvakrát a poté se kádinka sušila 1 hodinu při teplotě 120°C v sušárně. Následovalo ovlhčení několika kapkami HCl , vzorek se zředil horkou destilovanou vodou a po převaření se filtroval kvantitativně přes filtr. Po vysušení a vyžihání se vážil obsah sraženiny. Množství SiO_2 se vypočítalo podle vztahu:

$$Y = \frac{A \cdot 100}{n} \quad (\%) \quad (3)$$

kde A je váha sraženiny (g),

n - navážka vodního skla (g).

Takto stanovené hodnoty vodního skla uvádí tabulka 2.

Tabulka 2 Charakteristiky použitého vodního skla.

Hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Obsah SiO_2 (hm. %)	Obsah alkálií přepočítaný na Na_2O (hm. %)
1345	26,42	8,45

Pro další práci byl zvolen silikátový modul vodního skla 2,0 a dávka vnášeného Na₂O 4,5 hm.%. Množství 50% roztoku NaOH potřebného pro úpravu alkalického aktivátoru na požadovaný silikátový modul a výpočet dávky alkalického aktivátoru na 100 g suchých složek se stanovilo pomocí výpočtů.

Hmotnostní vyjádření silikátového modulu:

$$\overline{M}_S = \frac{m_{(SiO_2)}}{m_{(Na_2O)}} = \frac{26,42}{8,45} = 3,13 \quad (1) \quad (4)$$

Molární vyjádření silikátového modulu vodního skla:

$$\frac{M_{(Na_2O)}}{M_{(SiO_2)}} = \frac{61,98}{60,09} = 1,032 \quad (1)$$

$$M_S = \overline{M}_S \cdot 1,032 = 3,13 \cdot 1,032 = 3,23 \quad (1) \quad (5)$$

Vodní sklo má tedy silikátový modul $M_S = 3,23$. Další složkou aktivátoru je 50% roztok NaOH o hustotě $\rho_{NaOH} = 1,550 \text{ g.cm}^{-3}$. Cílem je připravit z těchto dvou složek aktivátor se zvolenou hodnotou $M_S = 2,0$.

Hmotnost SiO₂ v 100 cm³ původního vodního skla o $M_S = 3,23$:

$$m_{(SiO_2)_{VS}} = w_{(SiO_2)_{VS}} \cdot \rho_{VS} \cdot V_{VS} \quad (g) \quad (6)$$

kde w je hmotnostní zlomek SiO₂ ve vodním skle (1),

ρ - hustota roztoku vodního skla (g.cm^{-3}).

$$m_{(SiO_2)_{VS}} = 0,2642 \cdot 1,345 \cdot 100 = 35,53 \quad (g);$$

Hmotnost Na₂O v 100 cm³ původního vodního skla o $M_S = 3,23$:

$$m_{(Na_2O)_{VS}} = w_{(Na_2O)_{VS}} \cdot \rho_{VS} \cdot V_{VS} \quad (g) \quad (7)$$

kde w je hmotnostní zlomek Na₂O ve vodním skle (1),

ρ - hustota roztoku vodního skla (g.cm^{-3}).

$$m_{(Na_2O)_{VS}} = 0,0845 \cdot 1,345 \cdot 100 = 11,37 \quad (g)$$

Pro získání aktivátoru se silikátovým modulem $M_S = 2,0$ ($\overline{M}_S = 1,94$) je potřeba dodat množství NaOH:

$$m_{p(Na_2O)_A} = \frac{m_{(SiO_2)_{VS}}}{\overline{M}_S} \quad (g) \quad (8)$$

kde m_p je potřebné množství Na₂O (g).

$$m_{p(Na_2O)_A} = \frac{35,53}{1,94} = 18,31 \quad (g)$$

Chybějící množství Na_2O , které je potřeba dodat pomocí NaOH (m_n):

$$m_n = m_{p(\text{Na}_2\text{O})_A} - m_{(\text{Na}_2\text{O})_{VS}} \quad (\text{g}) \quad (9)$$

$$m_n = 18,31 - 11,37 = 6,94 \quad (\text{g})$$

Podle chemické rovnice $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow 2\text{NaOH}$ se vypočítá obsah Na_2O v 50% roztoku NaOH :

$$w_{(\text{Na}_2\text{O}/\text{NaOH})} = \frac{M_{(\text{Na}_2\text{O})}}{2 \cdot M_{(\text{NaOH})}} \cdot 0,5 \quad (1) \quad (10)$$

$$w_{(\text{Na}_2\text{O}/\text{NaOH})} = \frac{61,98}{2 \cdot 39,99} \cdot 0,5 = 0,3875 \quad (1)$$

Hmotnostní vyjádření potřebného množství 50% roztoku NaOH , které je nutné přidat k 100 cm^3 vodního skla, aby bylo vneseno chybějící množství Na_2O :

$$m_{(\text{NaOH})} = \frac{m_n}{w_{(\text{Na}_2\text{O}/\text{NaOH})}} \quad (\text{g}) \quad (11)$$

$$m_{(\text{NaOH})} = \frac{6,94}{0,3875} = 17,91 \quad (\text{g})$$

Objemové vyjádření potřebného množství 50% roztoku NaOH , které je potřeba přidat k 100 cm^3 vodního skla, aby bylo vneseno chybějící množství Na_2O :

$$V_{(\text{NaOH})} = \frac{m_{(\text{NaOH})}}{\rho_{(\text{NaOH})}} \quad (\text{cm}^3) \quad (12)$$

$$V_{(\text{NaOH})} = \frac{17,91}{1,55} = 11,55 \quad (\text{cm}^3)$$

K 100 cm^3 původního vodního skla o $M_S = 3,23$ je tedy nutno přidat $11,55 \text{ cm}^3$ 50% roztoku NaOH , aby se připravil požadovaný aktivátor o $M_S = 2,0$.

Celkový obsah všech alkálií, které byly vnášeny do strusky pro její aktivaci, byl zvolen na úrovni 4,5 hm. % Na_2O na 100 g suchých složek.

Hmotnostní zlomek Na_2O v připraveném aktivátoru $w_{(\text{Na}_2\text{O}/A)}$ je:

$$w_{(\text{Na}_2\text{O}/A)} = \frac{m_{p(\text{Na}_2\text{O})_A}}{(V \cdot \rho)_{VS} + (V \cdot \rho)_{\text{NaOH}}} \quad (1) \quad (13)$$

$$w_{(\text{Na}_2\text{O}/A)} = \frac{18,31}{(100 \cdot 1,345) + (11,55 \cdot 1,55)} = 0,1189 \quad (1)$$

Aby byla dodržena dávka 4,5 hm. % Na_2O (m_v) je potřeba k 100 g suchých složek přidat množství aktivátoru m_A (dáno hmotnostně):

$$m_A = \frac{m_v}{w_{(\text{Na}_2\text{O}/A)}} \quad (\text{g}) \quad (14)$$

$$m_A = \frac{4,5}{0,1189} = 37,85 \quad (\text{g})$$

Objemově je to potom:

$$V_A = \frac{m_A}{\rho_A} \quad (\text{cm}^3) \quad (15)$$

Potřebná hustota aktivátoru ρ_A o silikátovém modulu $M_S = 2,0$ se vypočítá aditivně z hustoty původního vodního skla a z hustoty 50% roztoku NaOH:

$$\rho_A = (w_{(VS/A)} \cdot \rho_{VS}) + (w_{(NaOH/A)} \cdot \rho_{NaOH}) \quad (\text{g.cm}^{-3}) \quad (16)$$

kde $w_{(VS/A)}$ je hmotnostní zlomek vodního skla v aktivátoru (1),

$w_{(NaOH/A)}$ - hmotnostní zlomek 50% NaOH v aktivátoru (1).

Hmotnostní zlomky $w_{(VS/A)}$ a $w_{(NaOH/A)}$ se vypočítají podle vztahů (17) a (18):

$$w_{(VS/A)} = \frac{(V \cdot \rho)_{VS}}{(V \cdot \rho)_{VS} + (V \cdot \rho)_{NaOH}} \quad (1) \quad (17)$$

$$w_{(VS/A)} = \frac{100 \cdot 1,345}{(100 \cdot 1,345) + (11,55 \cdot 1,550)} = 0,883 \quad (1)$$

$$w_{(NaOH/A)} = \frac{(V \cdot \rho)_{NaOH}}{(V \cdot \rho)_{VS} + (V \cdot \rho)_{NaOH}} \quad (1) \quad (18)$$

$$w_{(NaOH/A)} = \frac{11,55 \cdot 1,550}{(100 \cdot 1,345) + (11,55 \cdot 1,550)} = 0,117 \quad (1)$$

Hustota aktivátoru potom je:

$$\rho_A = (0,883 \cdot 1,345) + (0,117 \cdot 1,550) = 1,369 \quad (\text{g.cm}^{-3})$$

Objem aktivátoru tedy je:

$$V_A = \frac{37,850}{1,369} = 27,65 \quad (\text{cm}^3)$$

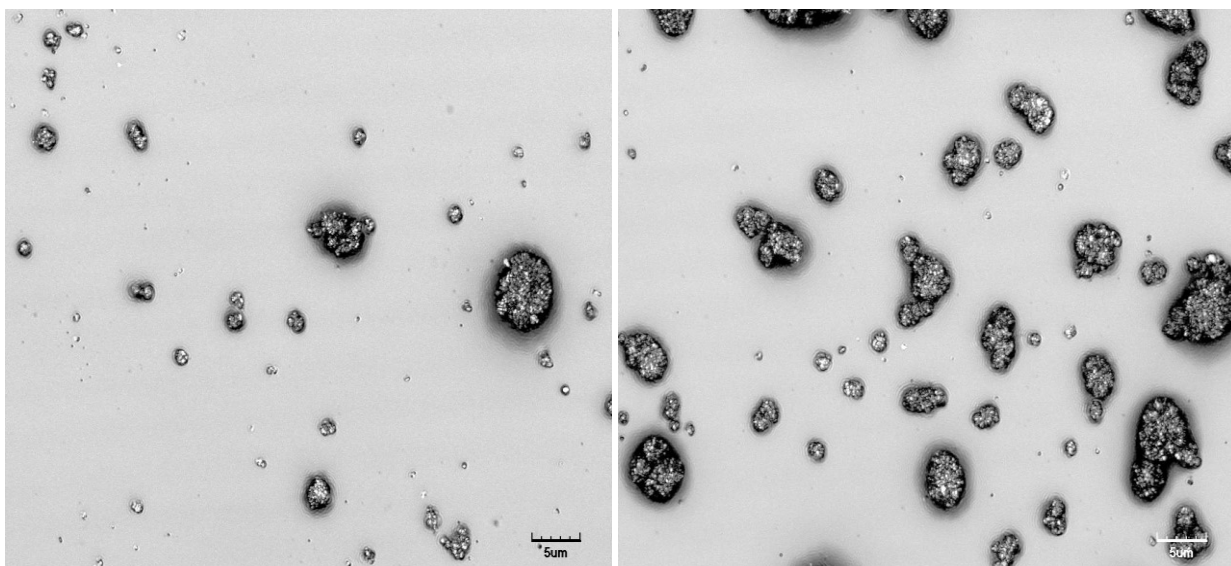
Na 100 g suchých složek se musí přidat 27,65 cm³ alkalického aktivátoru o $M_S = 2,0$ aby dávka vneseného Na₂O byla 4,5 hm. %.

7.1.3 Nukleátory

Jako nukleátory byly použity pórobeton a C-S-H koloidní roztok, vnášející do systému zárodky hydratačních produktů. Rozdíl mezi oběma nukleátory byl ve velikosti částic, pórobeton byl semlet na velikost v řádech μm a koloidní roztok měl zajistit vnesení částic menších, ideálně v řádu nanometrů.

Ověření tvaru a velikosti částic C-S-H koloidního roztoku a pórobetonu (šedého) bylo provedeno v laboratořích CPIT VŠB-TU na laserovém skenovacím konfokálním mikroskopu LSKM. Jednotlivé nukleátory se rozmíchaly v acetonu a na sklíčku byly umístěny pod mikroskop. Probíhalo pozorování částic na monitoru v reálném čase. Z tohoto pozorování

byly pořízeny snímky (obr. 12), ze kterých je patrné, že částice C-S-H koloidního roztoku jsou menší než částice pórobetonu.



Obr. 12 Částice C-S-H gelu (vlevo) a pórobetonu (šedý).

Pórobeton

Pórobeton, který byl použit, je výrobkem firmy Porfix Ostrava, a.s. Vyrábí se ze tří základních složek – plniva, pojiva a vody. Funkci plniva zastává křemičitý písek (bílý pórobeton) nebo elektrárenské popílků (šedý pórobeton). Jako pojivo se používá cement, vápno nebo směs cementu s vápnem.

Jako nukleátory granulované vysokopecní strusky byly v této práci použity oba typy pórobetonu – bílý i šedý. Jejich chemické složení udávají tabulky 3 a 4. Oba pórobetony se výrazně liší v obsahu základních složek. Významná je odlišnost v obsahu oxidů CaO a SiO_2 , které se podílejí na tvorbě C-S-H fází v hydratovaných produktech.

Pórobeton byl pomlet ve vibračním mlýně na jemnost 0,25 - 0,09 mm. Následně byl přidáván ke GVS v předem stanovených poměrech 0,25; 0,5; 0,75; 1,5 a 5 hm.%. To znamená, že na 1 kg strusky bylo vmícháno 2,5; 5; 7,5; 15 a 50 g rozemletého pórobetonu bílého i šedého.

Tabulka 3 Chemické složení použitého pórobetonu bílého.

Složka	(hm.%)	Složka	(hm.%)
Na ₂ O	0,58	V ₂ O ₅	0,01
MgO	0,81	Cr ₂ O ₃	0,01
Al ₂ O ₃	2,35	MnO	0,03
SiO ₂	61,80	Fe ₂ O ₃	0,97
P ₂ O ₅	0,06	CoO	0
SO ₃	2,25	NiO	0
Cl	0,04	CuO	0
K ₂ O	0,69	ZnO	0,01
CaO	30,10	ZrO ₂	0,01
TiO ₂	0,17	Ba	0,03

Tabulka 4 Chemické složení použitého pórobetonu šedého.

Složka	(hm.%)	Složka	(hm.%)
Na ₂ O	0,77	V ₂ O ₅	0,02
MgO	2,38	Cr ₂ O ₃	0,01
Al ₂ O ₃	18,49	MnO	0,10
SiO ₂	41,71	Fe ₂ O ₃	5,39
P ₂ O ₅	0,23	CoO	0
SO ₃	1,07	NiO	0,01
Cl	0,03	CuO	0,01
K ₂ O	1,78	ZnO	0,01
CaO	26,67	ZrO ₂	0,02
TiO ₂	1,05	Ba	0,11

C-S-H koloidní roztok

C-S-H koloidní roztok byl vyroben z látek:

- BRITESIL C 205 (Hydrous Sodium Disilicate),
- dusičnan vápenatý tetrahydrát p.a., výrobce Penta Chrudim,
- destilovaná voda.

Z těchto látek byl metodou přes roztok vyroben C-S-H koloidní roztok o zvolených koncentracích 0,25; 0,5; 0,75; 1,5 a 5 hm.% nukleátoru. Při výpočtu se vycházelo z předpokladu, že s největší pravděpodobností bude vznikat C-S-H koloidní roztok ve formě C_{1,7}-S-H₄ [95]. Údaje potřebné pro výpočet navážky jednotlivých surovin jsou uvedeny v tabulce 5. Další důležitý údaj pro výpočet, bylo množství záměsové vody, která bude nahrazena C-S-H koloidním roztokem. Toto množství bylo stanoveno na 6 cm³ na 100 g suché směsi.

Tabulka 5 Molární hmotnosti látek použitých pro výpočet.

Chemický vzorec látky	Molární hmotnost M [g.mol ⁻¹]
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	236,15
Na ₂ SiO ₃ (bezvodý)	122,06
Na ₂ SiO ₃ (s 20 % vlhkosti)	152,57
C _{1,7} -S-H ₄	227,46
CaO	56,08
H ₂ O	18,01
SiO ₂	60,08

Následuje ukázkový výpočet pro obsah surovin pro přípravu 1,5 hm.% C-S-H koloidního prekursoru v 90 g roztoku. Množství roztoku bylo zvoleno tak, aby vystačilo na výrobu vzorků v 15 formách o velikosti jednoho vzorku 20x20x20 cm a počtu 10 kusů (6 cm³ roztoku pro 15 forem = 90 g).

Pro 6 cm³ vody o hustotě $\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ platí, že je 100 %, potom pro množství 1,5 hm.% C-S-H koloidního roztoku musí platit:

$$\frac{1,5}{100} \cdot 6 = 0,09 \text{ g (C-S-H)} \Rightarrow \text{pro 15 forem } 0,09 \cdot 15 = 1,35 \text{ g (C-S-H)}$$

Dále musí platit rovnice:

$$M_{\text{C}_{1,7}\text{-S-H}_4} = 1,7 \cdot M_{\text{CaO}} + 1 \cdot M_{\text{SiO}_2} + 4 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (19)$$

$$227,46 \text{ g (C}_{1,7}\text{-S-H}_4) = 95,34 \text{ g (CaO)} + 60,08 \text{ g (SiO}_2) + 72,04 \text{ g (H}_2\text{O)}$$

Přepočet na jednotlivé látky pro vypočítané množství C-S-H koloidního roztoku:

$$1,35 \text{ g (C}_{1,7}\text{-S-H}_4) = 0,57 \text{ g (CaO)} + 0,36 \text{ g (SiO}_2) + 0,42 \text{ g (H}_2\text{O)}$$

Pro Ca(NO₃)₂·4H₂O musí potom platit:

$$236,15 \text{ g Ca(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 56,08 \text{ g CaO}$$

$$\underline{x \text{ g Ca(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 0,57 \text{ g CaO}}$$

$$x = \frac{0,57 \cdot 236,15}{56,08} = 2,38 \text{ g Ca(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Množství potřebného Na₂SiO₃ (s 20 % vlhkosti) se vypočítá obdobně:

$$152,57 \text{ g Na}_2\text{SiO}_3 \dots\dots\dots 60,08 \text{ g SiO}_2$$

$$\underline{y \text{ g Na}_2\text{SiO}_3 \dots\dots\dots 0,36 \text{ g SiO}_2}$$

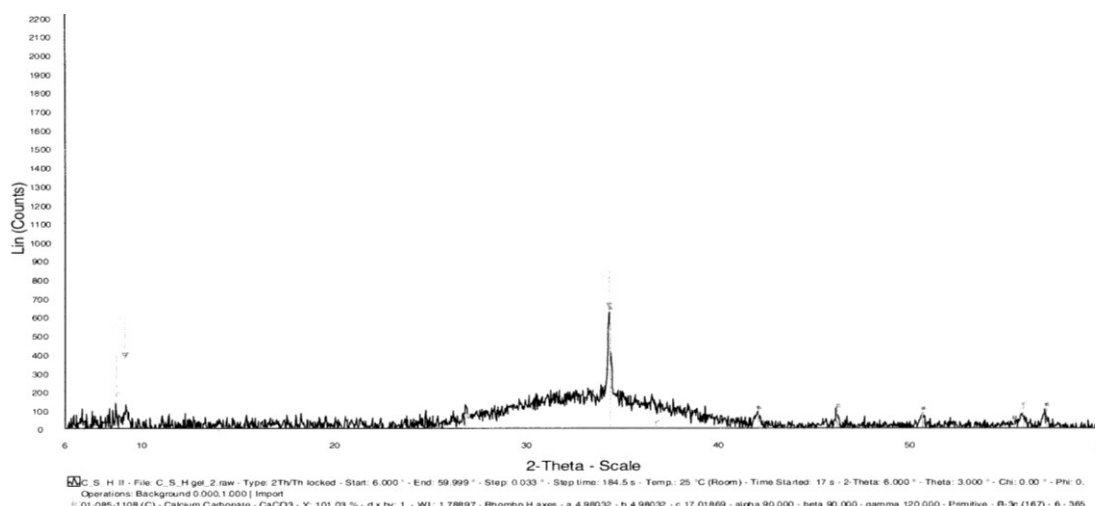
$$y = \frac{0,36 \cdot 152,57}{60,08} = 0,90 \text{ g Na}_2\text{SiO}_3$$

Potřebné množství Ca(NO₃)₂·4H₂O je tedy 2,38 g a Na₂SiO₃ (s 20 % vlhkosti) je 0,90 g. Tyto látky musí být rozpuštěny tak, aby vzniklo 90 g roztoku s obsahem C-S-H koloidního roztoku 1,5 hm.%. Pro ostatní koloidní roztoky o zvolených koncentracích 0,25; 0,5; 0,75; a 5 hm.% nukleátoru byly výpočty i příprava provedeny obdobně.

C-S-H koloidní roztoky byly připraveny ve zvolených koncentracích a ponechány k vyzrání. Byly zvoleny termíny 7 a 28 dní zrání připravených roztoků a poté byly použity pro přípravu směsí.

Část C-S-H koloidního roztoku byla zfiltrována, velmi pozvolně sušena při teplotě 30 °C. Na takto získaných částicích byla provedena RTG difrakční analýza, stanovení chemického složení metodou XRFS a DTA a TG analýzy (STA).

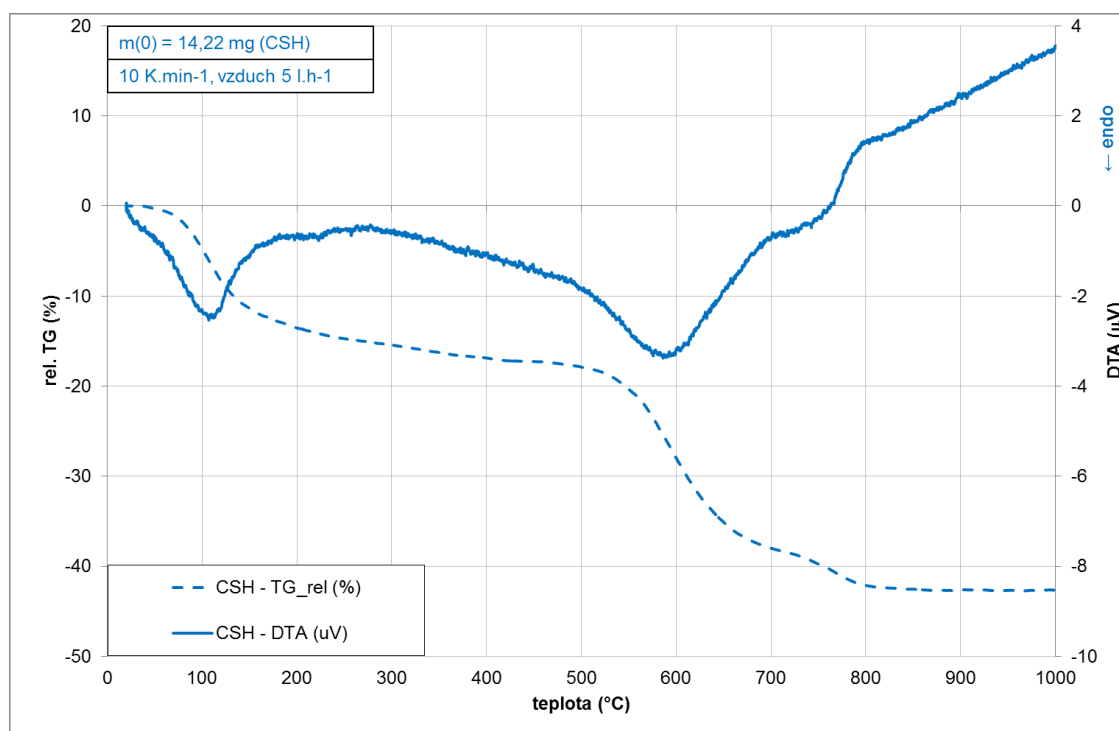
RTG difrakční analýza prokázala jednoznačně amorfní charakter C-S-H částic (obr. 13) s jedinou identifikovanou krystalickou fází CaCO_3 . Chemické složení C-S-H částic udává tabulka 6. Přepočtem zjištěných hmotnostních procent a molárních hmotností se stanovily tyto molární koeficienty jednotlivých složek koloidního roztoku: $1,78\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 4,78\text{H}_2\text{O}$. Uvedené složení se blíží složení sloučeniny $1,7\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, která vzniká hydratací C_3S [95].



Obr. 13 RTG záznam C-S-H částic.

Tabulka 6 Chemické složení použitého C-S-H nukleátoru.

Složka	(hm.%)	Složka	(hm.%)	Složka	(hm.%)	Ztráta žiháním (hm%)
CaO	60,11	SiO ₂	36,18	Na ₂ O	3,45	35



Obr. 14 STA záznam C-S-H částic.

DTA a TG analýzy byly provedeny na přístroji STA 504 v laboratoři Katedry tepelné techniky, Ústavu průmyslové keramiky. Ohřev byl veden rychlostí $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ v atmosféře vzduchu, množství $5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$. (obr. 14)

Z průběhu křivky DTA (μV) v závislosti na teplotě je evidentní, že se termofyzikální vlastnosti mění v závislosti na strukturních změnách v materiálu a proběhlých fázových transformacích.

První endotermní prodleva přibližně $20 - 180^\circ\text{C}$ (provázena úbytkem hmotnosti 13 %) odpovídá vodě uvolněné při zahřívání struktury C-S-H částic. Následuje lineární úsek úbytku hmotnosti, který odpovídá uvolňování pevněji vázané vody z restrukturalizovaného C-S-H. Na tento navazuje druhá endotermní prodleva 500 až 700°C (úbytek hmotnosti 16 %). Tato prodleva se dá vysvětlit, obdobně jako v cementech, jako dehydroxylace C-S-H fáze. Následuje poslední endotermní prodleva $700 - 800^\circ\text{C}$ s úbytkem hmotnosti asi 4 %. Dochází k výraznější změně tepelně-fyzikálních charakteristik, následuje dehydroxylace C-S-H fáze (tobemoritový typ) a počátku vzniku pseudowollastonické fáze (tvorba wollastonitové struktury).

7.1.4 Elektrárenský popílek

Další použitá surovina, která měla zajistit tvorbu geopolymerních fází, byl elektrárenský popílek (EP) ze společnosti ČEZ, a.s., Elektrárna Dětmarovice. Jedná se o velkoobjemovou druhotnou surovinu, která vykazuje latentně hydraulické vlastnosti a je tedy vhodná pro alkalicky aktivované produkty. Tento popílek vzniká spalováním fosilních paliv, což zaručuje vyhoření uhlíku a vznik tavenin z hlušin přítomných v přírodním palivu. Při zpracování potom tyto taveniny rychle tuhnou a mění se v amorfni skelnou fázi. Další fáze,

kteře se v popílku vyskytují, jsou mullit, křemen, cristobalit. Popílek je produkován jako jemně zrnitý, chemicky i fázově velmi homogenní.

Chemické složení bylo určeno RTG fluorescenční analýzou a udává ho tabulka 7. Ztráta žiháním stanovena při teplotě 1000 °C byla 2,53 hm.%. Pro další použití byl popílek semlet v poloprovozním bubnovém mlýnu v režimu 30 minut mletí a 15 minut vymílání bubnu (vyprazdňování). Měrný povrch stanovený metodou podle Blaina byl 623 m².kg⁻¹.

Tabulka 7 Chemické složení použitého EP.

Složka	(hm.%)	Složka	(hm.%)
Na ₂ O	1,44	V ₂ O ₅	0,05
MgO	2,52	Cr ₂ O ₃	0,02
Al ₂ O ₃	27,28	MnO	0,13
SiO ₂	48,69	Fe ₂ O ₃	8,31
P ₂ O ₅	0,81	CoO	0,01
SO ₃	1,20	NiO	0,02
Cl	0,09	CuO	0,02
K ₂ O	2,88	ZnO	0,05
CaO	4,73	ZrO ₂	0,02
TiO ₂	1,26	Ba	0,28

Z tabulky 7 jasně vyplývá, že EP obsahuje zejména oxidy SiO₂ a Al₂O₃, tím výrazně roste možnost tvorby polysialátových (geopolymerních) fází. Také se přidavkem popílku snižuje podíl CaO ve směsích. Ten bude vázat méně SiO₂ do primárních C-S-H fází a SiO₂ bude k dispozici pro vznik geopolymery (S-A-H fází).

7.1.5 Mefisto a Baucis

Jako referenční vzorky byly použity komerčně vyráběné suroviny s označením Mefisto L05 a Baucis LNa. Obě pocházejí z produkce firmy České lupkové závody, a.s.

Mefisto L05 je vysoce aktivní pucolán na bázi metakaolinitu vyráběný z kaolínu nebo jílovce. Výrobce udává možnost jeho využití jako příměs do maltových omítek nebo jako náhradu cementu v betonu až do 10 hm.% [98].

Baucis LNa je anorganické, dvousložkové, hlinitokřemičité pojivo na bázi metakaolínu aktivované alkalickým aktivátorem. Pojivo je společně s vhodně zvoleným plnivem ideální pro různé druhy aplikací – kompozitní materiály, fixace materiálů, tmel atd. [98].

U obou materiálů bylo stanoveno chemické složení pomocí metody XRFS a je uvedeno v tabulkách 8 a 9. Při přípravě pojivových směsí na bázi anorganického polymeru byl dodržen návod doporučený výrobcem, tj. 5 hmotnostních dílů pojiva a 4 hmotnostní díly aktivátoru.

Tabulka 8 Chemické složení Mefisto L05.

Složka	(hm.%)	Složka	(hm.%)
Na ₂ O	0,01	V ₂ O ₅	0,04
MgO	0	Cr ₂ O ₃	0,02
Al ₂ O ₃	43,34	MnO	0
SiO ₂	51,88	Fe ₂ O ₃	1,57
P ₂ O ₅	0,08	CoO	0
SO ₃	0,28	NiO	0,01
Cl	0	CuO	0,01
K ₂ O	0,59	ZnO	0,01
CaO	0,10	ZrO ₂	0,03
TiO ₂	1,91	Ba	0,03

Tabulka 9 Chemické složení Baucis LNa

Složka	(hm.%)	Složka	(hm.%)
Na ₂ O	0,01	V ₂ O ₅	0,02
MgO	2,75	Cr ₂ O ₃	0,01
Al ₂ O ₃	29,91	MnO	0,21
SiO ₂	47,14	Fe ₂ O ₃	0,71
P ₂ O ₅	0,05	CoO	0
SO ₃	0,62	NiO	0,01
Cl	0,03	CuO	0
K ₂ O	0,44	ZnO	0,01
CaO	16,83	ZrO ₂	0,02
TiO ₂	1,12	Ba	0,05

7.1.6 Destilovaná voda

K připraveným směsím, alkalickému aktivátoru a nukleátorům byla přidávána destilovaná voda v množství potřebném pro dosažení vizuálně stejné konzistence.

7.2 Příprava vzorků

Bylo připraveno několik typů vzorků, které byly vytvořeny z výše uvedených a popsanych surovin. Tyto vzorky se lišily použitým nukleátorem a jeho různou koncentrací a množstvím popílku.

GVS byla důkladně promíchána s jedním z nukleátorů (C-S-H fáze nebo pórobeton), nebo popílkem. Následně se vmíchal alkalický aktivátor (vodní sklo) ve stálém množství (41,5 cm³ na 150 g suchých složek což zajistilo vnesení 4,5 hm.% Na₂O) tak, aby byly všechny částice směsi s aktivátorem v kontaktu. Nakonec byla přidávána destilovaná voda až do dosažení vodního součinitele potřebného pro optimální konzistenci směsi. Jako referenční byly použity vzorky vyrobené pouze z čisté GVS a čistého popílku, ke kterým bylo přidáno

vodní sklo a voda. Dále byly připraveny vzorky z komerčně dostupných surovin, Mefisto a Baucis, které byly připraveny v souladu s návodem výrobce. Složení jednotlivých vzorků je uvedeno v tabulce 10. Makrosložky, tj. GVS a případně popílek tvoří ve směsi 100 hm.%, další aditivní složky, uváděné v procentech, jsou vyjádřeny vůči součtu podílů GVS a popílku.

Takto připravená směs se plnila do čistých, olejem vymazaných kovových forem o velikosti jednotlivých vzorků 20×20×20 mm. Poté se formy umístily na vibrační přístroj a vibrovaly se 2 minuty tak, aby se odstranily vzduchové bubliny z kaše a aby se zajistilo dokonalé naplnění formy. Jednotlivé formy se označily a uložily do vlhkého prostředí s relativní vlhkostí 99 % při laboratorní teplotě, kde probíhala hydratace. Po uplynutí 24 hodin byly zkušební vzorky odformovány a umístěny zpět do vlhkého prostředí. Tam byly uchovány až do doby těsně před provedením příslušných zkoušek.

Ve zvolených termínech 2, 7, 28 a 40 dní se část kostek zvážila na laboratorních váhách a změřila digitálním posuvným měřítkem. Z těchto hodnot byla vypočítána objemová hmotnost. Následně byly kostky podrobeny zkoušce pevnosti v tlaku.

Tabulka 10 Označení vzorků a jejich složení.

nukleátor/přísada	označení	GVS	C-S-H 7		C-S-H 28		VS	POR	BPOR	POP	VODA
			na 150 g suché směsi		na 150 g suché směsi		na 150 g suché směsi	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)	na 150 g suché směsi
		(hm.%)	(cm ³)	(hm.%)	(cm ³)	(hm.%)	(cm ³)	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)	(cm ³)
	K117	100	0	0	0	0	41,5	0	0	0	9
C-S-H 7 dní	K617	100	9	0,25	0	0	41,5	0	0	0	0
	K717	100	9	0,5	0	0	41,5	0	0	0	0
	K817	100	9	0,75	0	0	41,5	0	0	0	0
	K917	100	9	1,5	0	0	41,5	0	0	0	0
	K1417	100	9	5	0	0	41,5	0	0	0	0
Pórobeton (šedý) - POR	K217	100	0	0	0	0	41,5	0,25	0	0	9
	K317	100	0	0	0	0	41,5	0,5	0	0	9
	K417	100	0	0	0	0	41,5	0,75	0	0	9
	K517	100	0	0	0	0	41,5	1,5	0	0	9
	K1517	100	0	0	0	0	41,5	5	0	0	9
Pórobeton (bílý) - BPOR	K2217	100	0	0	0	0	41,5	0	0,25	0	9
	K2317	100	0	0	0	0	41,5	0	0,5	0	9
	K2417	100	0	0	0	0	41,5	0	0,75	0	9
	K2517	100	0	0	0	0	41,5	0	1,5	0	9
	K2617	100	0	0	0	0	41,5	0	5	0	9
C-S-H 28 dní	K1617	100	0	0	9	0,25	41,5	0	0	0	0
	K1717	100	0	0	9	0,5	41,5	0	0	0	0
	K1817	100	0	0	9	0,75	41,5	0	0	0	0
	K1917	100	0	0	9	1,5	41,5	0	0	0	0
	K2017	100	0	0	9	5	41,5	0	0	0	0
	K2717	0	0	0	0	0	41,5	0	0	100	0
Popílek - POP	K2817	95	0	0	0	0	41,5	0	0	5	9
	K2917	85	0	0	0	0	41,5	0	0	15	9
	K3017	70	0	0	0	0	41,5	0	0	30	9
	K3117	65	0	0	0	0	41,5	0	0	45	0

7.3 Stanovení objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku připravených vzorků

Základními vlastnostmi hmot, které byly hodnoceny, byla objemová hmotnost a pevnost v tlaku a to v intervalech 2, 7, 28 a 40 dnů hydratace ve vlhkém prostředí.

Stanovení objemové hmotnosti

Objemová hmotnost (OH) je vyjádřena jako poměr hmotnosti suchého vzorku k jeho celkovému objemu a zahrnuje všechny otevřené póry i dutiny, které jsou v tělese obsaženy. OH byla stanovena na základě vážení tělesa na analytických vahách s přesností na setiny a gramu a měření geometrických rozměrů těsně před provedením zkoušky pevnosti v tlaku. Rozměry vzorků se měřily pomocí digitálního posuvného měřidla v mm s přesností na setiny mm.

Výpočet objemové hmotnosti byl proveden podle vztahu:

$$OH = \frac{m}{V} \quad (\text{kg.m}^{-3}) \quad (20)$$

kde m je hmotnost zkušební vzorku (kg),

V - objem zkušební vzorku (m^3).

Průměrné hodnoty získané ze tří měření udává tabulka 11.

Objemové hmotnosti všech vzorků s nukleátory, tj. vzorky s oběma druhy pórobetonu i s rozdílným stářím C-S-H koloidního roztoku, se s malými výkyvy zvyšují do 7 dne hydratace. Poté už se téměř nemění nebo velmi mírně vzrůstají. To by mohlo souviset s průběhem tvorby nových hydratovaných fází. Nepatrně výrazněji je tento vliv možno pozorovat u přídatku C-S-H koloidního roztoku jako nukleátoru než u obou pórobetonů. U referenčního vzorku K117, který je bez přídatku nukleátorů, dochází k zvýšení objemové hmotnosti do 7 dne hydratace a poté k jejímu poklesu.

Objemové hmotnosti vzorků s popílkem, kde se předpokládá tvorba geopolymerní struktury, vykazují stabilní hodnoty s průběhem hydratace. Hodnoty OH se téměř nemění nebo jen velmi nepatrně klesají. Referenční vzorek K2717 naopak vykazuje výrazný pokles hodnot OH s dobou hydratace. Objemová hmotnost komerčních produktů Baucis a Mefisto, je téměř neměnná s dobou hydratace. Průběh vývoje OH u vzorků připravených ze směsi GVS a popílku se podobá průběhu vývoje uvedeného parametru u vzorků zkoumaných komerčních produktů.

Tabulka 11 Průměrné objemové hmotnosti vzorků.

	OH (kg.m ⁻³)			
	2 dny	7 dnů	28 dnů	40 dnů
K117	2013	2022	2015	1953
K217	1958	1969	2000	1998
K317	1949	1994	1995	2010
K417	1989	2014	2012	2006
K517	1956	1998	2000	1979
K1517	1937	1956	1956	1953
K617	2020	2048	2049	2034
K717	1956	2032	2032	1991
K817	1993	2049	2019	2020
K917	1923	2003	1993	1971
K1417	1982	2000	1995	1999
K1617	1920	1995	1988	1988
K1717	1929	2035	1976	1961
K1817	1984	2066	1998	1987
K1917	1976	2038	2012	2016
K2017	1932	2008	2006	2003
K2217	2020	2046	2061	2082
K2317	1957	2032	2039	2040
K2417	1958	1968	1965	1916
K2517	1920	1944	1947	1980
K2617	1971	1978	1980	1994
K2717	1727	1728	1724	1696
K2817	1988	1976	1972	1975
K2917	1928	1925	1930	1935
K3017	1868	1868	1865	1861
K3117	1857	1848	1836	1858
Baucis	1801	1812	1812	1835
Mefisto	1774	1767	1766	1769

Stanovení pevnosti v tlaku (PTL)

Měření pevnosti v tlaku bylo použito pro zjištění mechanických vlastností připravených vzorků. Pevnost se stanovala na lisu od firmy BRIO Hranice, s.r.o, (laboratorní lis, compact LLB1) s možností plynulého zatěžování na vzorcích ve zvolených dobách. Hodnoty na lisu jsou uváděny v kN s přesností na dvě desetinná místa. V daném termínu byly naměřeny vždy 3 hodnoty pevností paralelních vzorků jednotlivých směsí. Z těchto hodnot byly následně vypočítány průměrné hodnoty, které udává tabulka 12 a obrázky 15 - 19. Rozptyl hodnot byl ± 2 MPa u každého typu směsi. Pro výpočet pevnosti byl použit vztah:

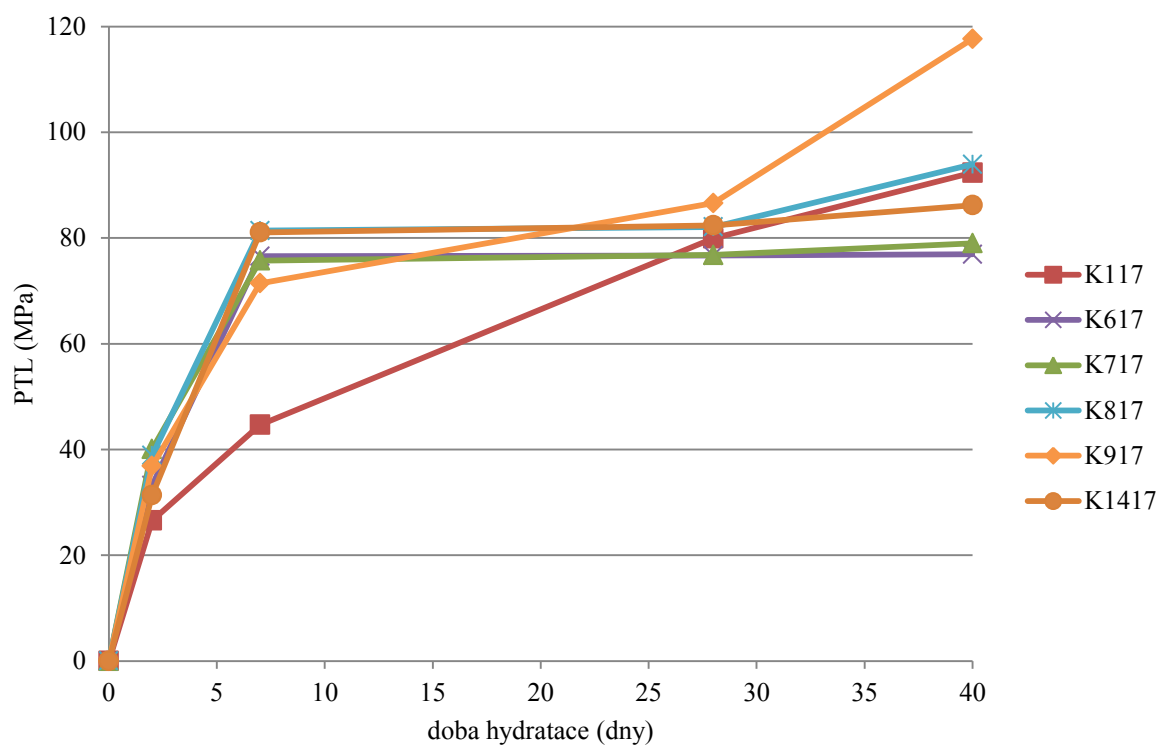
$$PTL = \frac{F}{S} \quad (\text{MPa}) \quad (21)$$

kde F je síla potřebná k porušení vzorku (N),

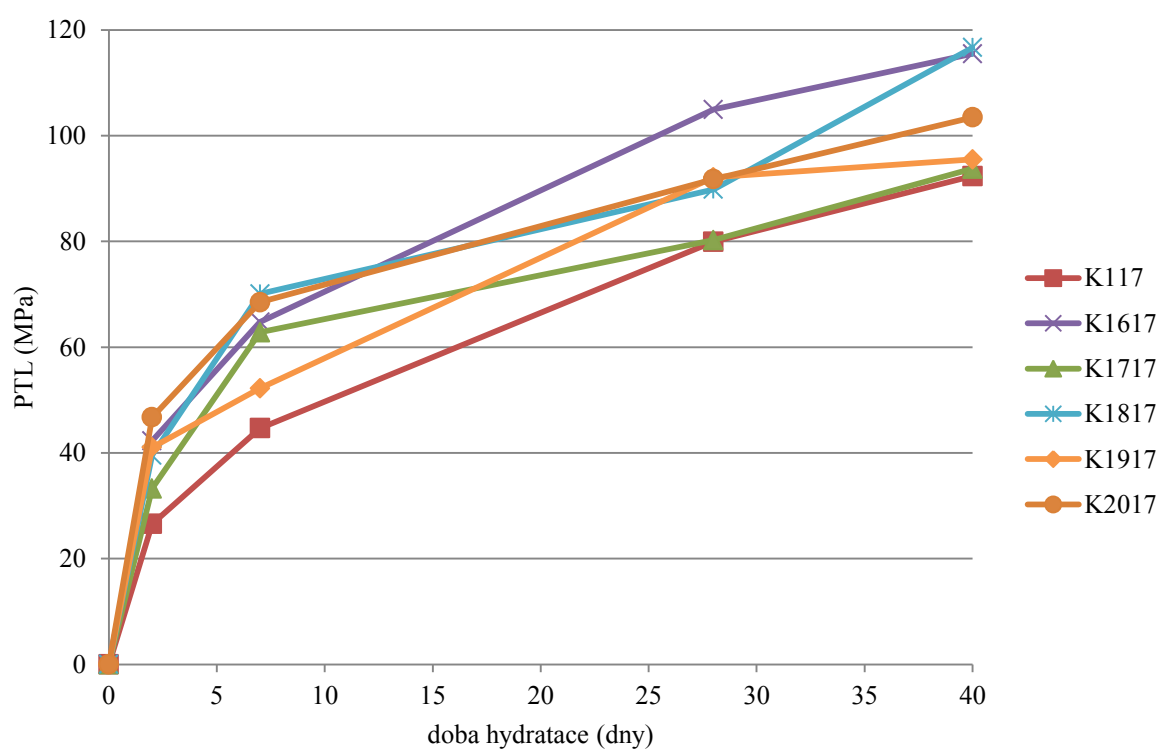
S - zatěžovaná plocha (mm^2).

Tabulka 12 Průměrné pevnosti v tlaku vzorků.

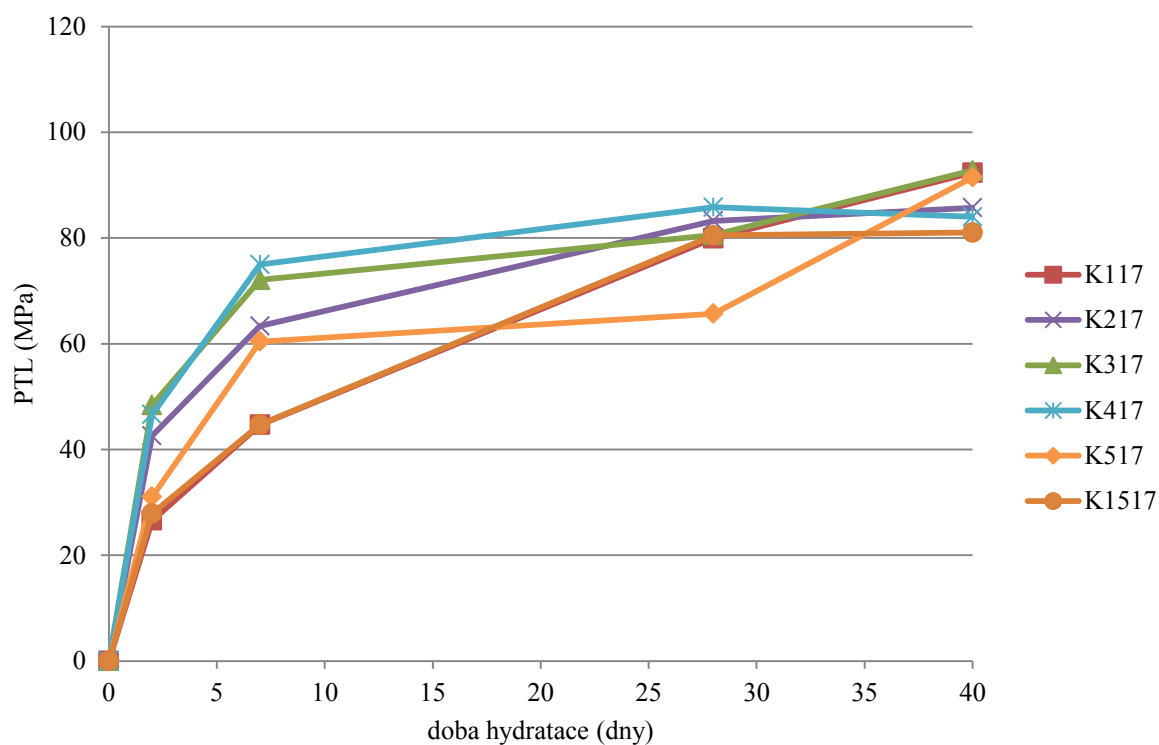
PTL (MPa)				
	2 dny	7 dnů	28 dnů	40 dnů
K117	26,6	44,7	80,0	92,4
K217	42,6	63,4	83,3	85,7
K317	48,4	72,1	80,6	92,8
K417	46,6	75,0	85,8	84,0
K517	31,0	60,4	65,7	91,5
K1517	27,9	44,7	80,5	81,0
K617	33,2	76,6	76,7	76,9
K717	40,1	75,7	76,8	79,0
K817	38,9	81,4	82,1	93,9
K917	36,9	71,4	86,6	117,7
K1417	31,4	81,1	82,4	86,2
K1617	42,3	64,8	105,0	115,5
K1717	33,3	62,8	80,2	93,8
K1817	39,6	70,1	89,8	116,7
K1917	41,0	52,2	92,1	95,5
K2017	46,7	68,5	91,8	103,5
K2217	43,9	57,4	96,4	104,2
K2317	39,5	64,1	79,3	89,3
K2417	45,9	55,1	79,5	86,2
K2517	43,8	51,3	87,2	105,8
K2617	38,4	50,5	82,9	116,0
K2717	3,7	5,6	10,7	12,0
K2817	50,6	84,9	98,6	136,6
K2917	38,0	59,5	85,4	101,5
K3017	32,5	60,6	73,8	88,2
K3117	28,4	59,4	70,4	82,6
Baucis	23,7	56,2	64,3	105,4
Mefisto	7,9	36,9	50,4	60,1



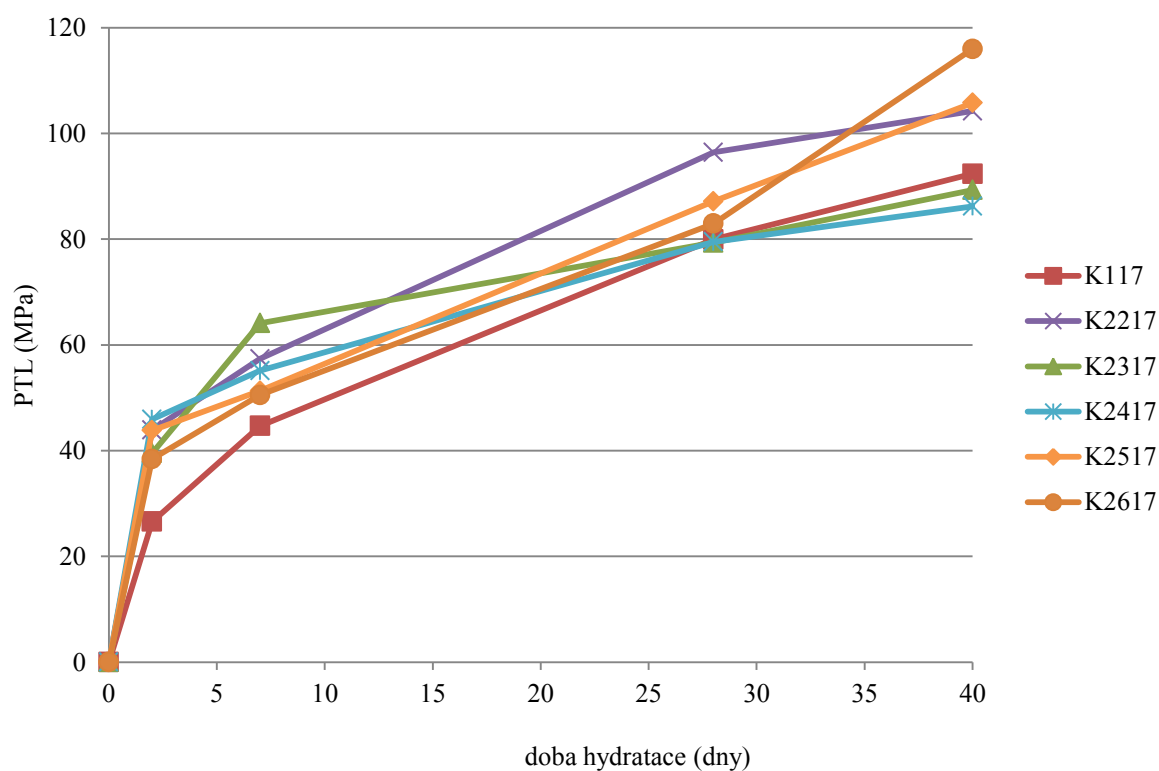
Obr. 15 Pevnosti v tlaku vzorku K117 a vzorků s přidavkem nukleátoru C-S-H (stáří nuklei 7 dní).



Obr. 16 Pevnosti v tlaku vzorku K117 a vzorků s přidavkem nukleátoru C-S-H (stáří nuklei 28 dní).



Obr. 17 Pevnosti v tlaku vzorku K117 a vzorků s přidavkem nukleátoru pórobeton (šedý).



Obr. 18 Pevnosti v tlaku vzorku K117 a vzorků s přidavkem nukleátoru pórobeton (bílý).

Jak je patrné z výše uvedené tabulky a grafů pevnosti v tlaku směsí GVS s nukleátory výrazně rostou s dobou hydratace.

Při použití 7 denních C-S-H fází jako nukleátoru (obr. 15) jsou patrné první rozdíly už po 2 dnech hydratace (asi 10 MPa), nejvýraznější jsou ale rozdíly po 7 dnech hydratace. Dosažené hodnoty pevnosti jsou na úrovni 80 MPa, přičemž referenční vzorek K117 dosáhl pouze pevnosti 45 MPa. Po 28 dnech hydratace se rozdíly v pevnosti již téměř neliší, po 40 dnech hydratace už jen nepatrně rostou (kromě K917 jehož pevnost dosáhla hodnoty 120 MPa). Lze konstatovat, že při použití tohoto nukleátoru v různých koncentracích, je již po 7 dnech hydratace dosaženo pevností, které se s dobou další hydratace už výrazně nemění. Naopak u vzorku K117 (vzorek připravený z GVS bez přísad) pevnosti narůstají postupně s dobou hydratace.

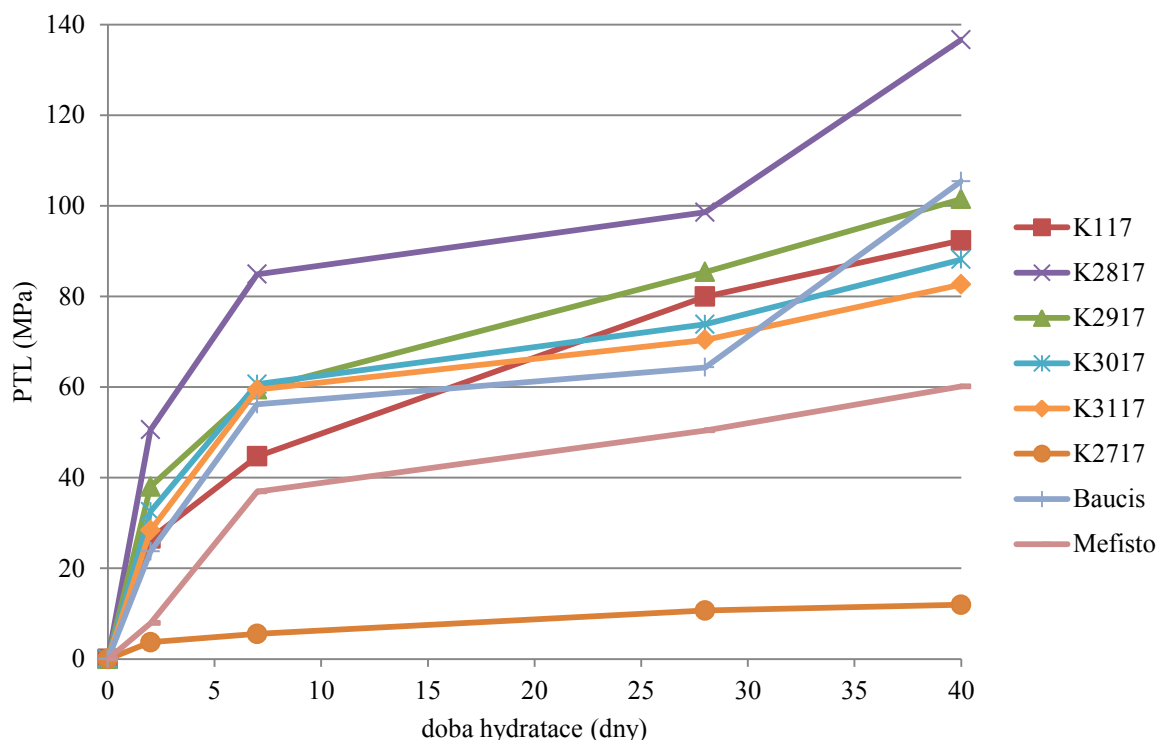
Obdobné chování vykazují vzorky s 28 denními C-S-H fázemi (obr. 16). Nicméně hodnoty pevností po 7 dnech hydratace jsou nižší než při použití předchozího nukleátoru (okolo 70 MPa), ale pevnosti po 28, resp. 40 dnech hydratace poté výrazněji narůstají a konečné hodnoty se pohybují okolo 100 MPa. Opět lze konstatovat, že hodnoty pevností vzorku K117 jsou nižší než u sledovaných vzorků.

Použití pórobetonu šedého jako nukleátoru (obr. 17) má opět vliv na výsledné pevnosti. Po 7 dnech hydratace lze u vzorků K217, K317 a K417 vidět výraznější rozdíl v pevnostech oproti K117, po 28 dnech hydratace se ale všechny hodnoty pevností srovnaly na hodnotě okolo 80 MPa (kromě K515), a po 40 dnech hydratace se ustálily všechny na stejné hodnotě.

Jako další nukleátor byl použit pórobeton bílý (obr. 18). Zde rozdíly po 7 dnech hydratace nejsou tolik výrazné (asi okolo 5 až 10 MPa), po 28 dnech hydratace se hodnoty PTL srovnaly na cca 90 MPa. Výraznější rozdíly v pevnostech lze tady vidět po 40 dnech hydratace, především u vzorků K2217, K2517 a K2617, které se pohybují v rozmezí 105 – 115 MPa.

Lze tedy konstatovat, že nejvýrazněji došlo k ovlivnění pevnosti pomocí 7 denních C-S-H fází jako nukleátoru po 7 dnech hydratace vzorků. Tento vliv se projevil i při použití ostatních nukleátorů, ale nebyl již tak výrazný. Na základě tohoto zjištění bylo přistoupeno k provedení hodnocení účinku nukleátorů na fázové složení pomocí vybraných metod u vzorků po sedmi dnech hydratace.

Další studovanou oblastí je vliv přísad na fázové složení tak, aby byla zajištěna tvorba geopolymerních produktů. Jako přísada byl zvolen elektrárenský popílek, který vnáší do produktu Al_2O_3 a tím podporuje tvorbu geopolymerní struktury. Vliv na vývoj PTL je na obr. 19. Pro srovnání jsou zde uvedeny jako referenční vzorky K117, K2717 a komerčně dostupné materiály (Baucis, Mefisto).



Obr. 19 Pevnosti v tlaku referenčních vzorků a vzorků s přidavkem popílku jako přísady.

Použití popílku jako přísady má opět za následek zvýšení pevnosti po 7 dnech hydratace oproti vzorku K117, po 28, resp. 40 dnech hydratace se rozdíly ztrácejí. Pevnost vzorků připraveného ze samotného popílku (K2717) je velmi nízká. Jako nejlepší, z hlediska PTL, se jeví přidavek 5 hm.% popílku do GVS. Tento vzorek (K2817) dosáhl nejvyšších hodnot ve všech sledovaných dnech hydratace a po 40 dnech dosáhl až k hodnotě téměř 140 MPa.

Komerčně vyráběný Baucis dosáhl podobných hodnot pevností jako vzorky K3017 a K3117 a lze tedy usuzovat na podobný vývoj struktury.

7.4 Hodnocení struktury a složení připravených vzorků

Na základě hodnot pevnosti v tlaku bylo rozhodnuto provést hodnocení účinku nukleátorů na fázové složení u vybraných vzorků po 7 dnech hydratace. Jako základní metody byly vybrány skenovací elektronová mikroskopie (SEM), RTG difrakční analýza, diferenční termická analýza (DTA), termogravimetrická analýza (TG).

Alkalickou aktivací latentně hydraulických látek dochází k hydratačním dějům. Jejich výsledkem je potom vznik hydrátů, především C-S-H fází, eventuálně i hlinitokřemičitých hydrátů s jistým podílem alkálií, tedy vlastně prekursorů zeolitů. Podle daných podmínek v každém konkrétním systému se bude vytvářet nová mikrostruktura (toto se podařilo prokázat na kolektivu autorů na Katedře tepelné techniky VŠB-TU Ostrava [107]). Ta bude složená z části původních surovin a také z podílů vznikajících hydrátů.

Posouzení velikosti změn počátečních surovin v nové fázi je velmi nesnadné především proto, že jde v obou případech o systémy nekystalické, amorfní. Už v teoretické části bylo uvedeno, že alkalicky aktivovatelné jsou latentně hydraulické látky vykazující převahu skelné fáze, hydratační produkty jsou v počátečních stádiích gelovité, amorfní.

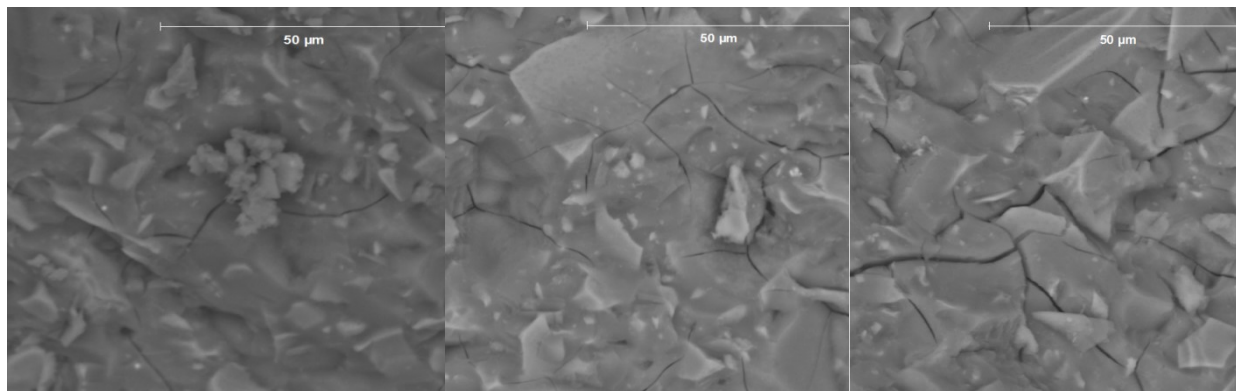
Pro hodnocení změn hydratačních dějů byla nejprve použita metoda **skenovací elektronová mikroskopie** (SEM). Mikroskop je tvořen elektronovou tryskou, která se nachází v horní části tubusu a vysílá svazek elektronů. Ten je soustředěn na malou plochu na povrchu vzorku (její průměr je menší než 4 nm). Paprsek přejíždí v pravoúhlém rastru (řádkuje) po povrchu vzorku. Dopadající elektrony vyvolávají variace interakce s pozorovanou látkou.

Využívá se pět základních jevů pro náraz elektronu do vzorku:

- SE - obraz topografie (sekundární elektrony),
- BSE - obraz kompozice. (zpětně odražené elektrony),
- elektrony jsou vzorkem pohlceny (absorbovány),
- vzorek emituje rtg záření,
- vzorek může emitovat fotony světla.

Tyto jevy spolu souvisejí a všechny závisí na tvaru povrchu (topografii) vzorku, chemickém stavu vzorku a atomovém čísle. Počet zpětně odražených elektronů (BSE), sekundární elektrony (SE) a pohlcené elektrony v každém bodě vzorku závisí na tvaru povrchu vzorku mnohem víc než na ostatních vlastnostech. Proto jsou tyto tři jevy převážně využívány pro zobrazení povrchu vzorku.

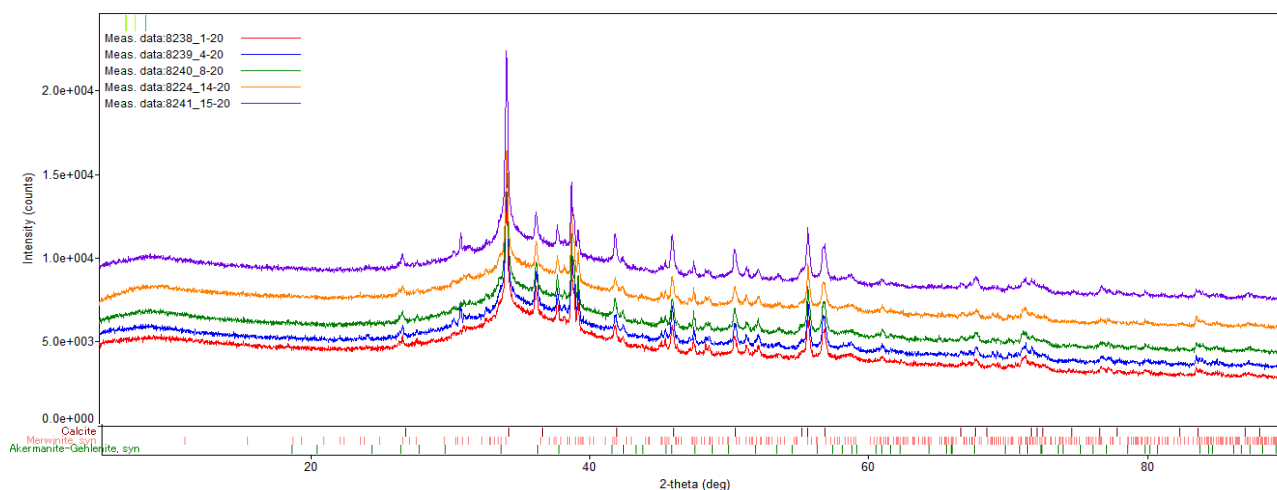
Pozorování vzorků proběhlo v Centru pokročilých a inovačních technologií VŠB-TUO na skenovacím elektronovém mikroskopu (Aspex Psem Explorer). Principem pozorování byla interakce primárních elektronů s povrchem vzorku, spojená s uvolněním sekundárních elektronů, které jsou snímány detektory. Detekovány jsou odražené elektrony (BSE), jež jsou ovlivněny atomovým jádrem. Snímky různých typů vzorků (vzorek připravený ze samotné GVS – K117, vzorek modifikovaný přídavkem pórobetonu – K417 a vzorek s přídavkem C-S-H přísady – K817), získané metodou SEM, vykazují velkou podobnost a neumožňují definovat zásadní rozdíly v uspořádání fází nebo ve fázovém složení. Vybrané snímky jsou na obrázku 20.



Obr. 20 SEM vzorků K117, K417, K817 (při zvětšení 2500x; BSE).

Další použitou metodou hodnocení byla **RTG difrakční analýza**. Četní autoři, zabývající se problematikou latentně hydraulických látek, potvrzují, že záznamy RTG vykazují krystalické fáze pocházející ze surovin (melilit, akermanit, gehlenit, resp. mullit, křemen apod.) a jen široké difuzní maximum v oblasti $30 \sim 45^\circ 2\theta$ dokumentuje nové amorfnní fáze. Krystalické produkty alkalické aktivace nejsou ani po více měsících průběhu hydratace zřetelné [99], [100], [101].

RTG difrakce byla měřena na difraktometru Rigaku SmartLab na Institutu environmentálních technologií VŠB-TU Ostrava, geometrie goniometru – Bragg-Brentano theta-theta. Měřen byl vzorek K117 a vybrané vzorky s nukleátorem C-S-H 7 denním a pórobetonem (šedý). Porovnání vybraných výsledků jsou na obr. 21. RTG difrakce prokázala amorfnní charakter hydratovaných vzorků, a také přítomnost některých krystalických fází vnášených do systému vstupní surovinou (kalcit, merwininit, akermanit-gehlenit). Zásadní rozdíl mezi jednotlivými typy analyzovaných vzorků není možno metodou RTG difrakce pozorovat.



Obr. 21 RTG záznam vzorků K117, K417, K817, K1417 a K1517.

RTG difrakce bude dále použita pro vzorky po tepelné expozici. Zde se dá očekávat vznik nových krystalických fází.

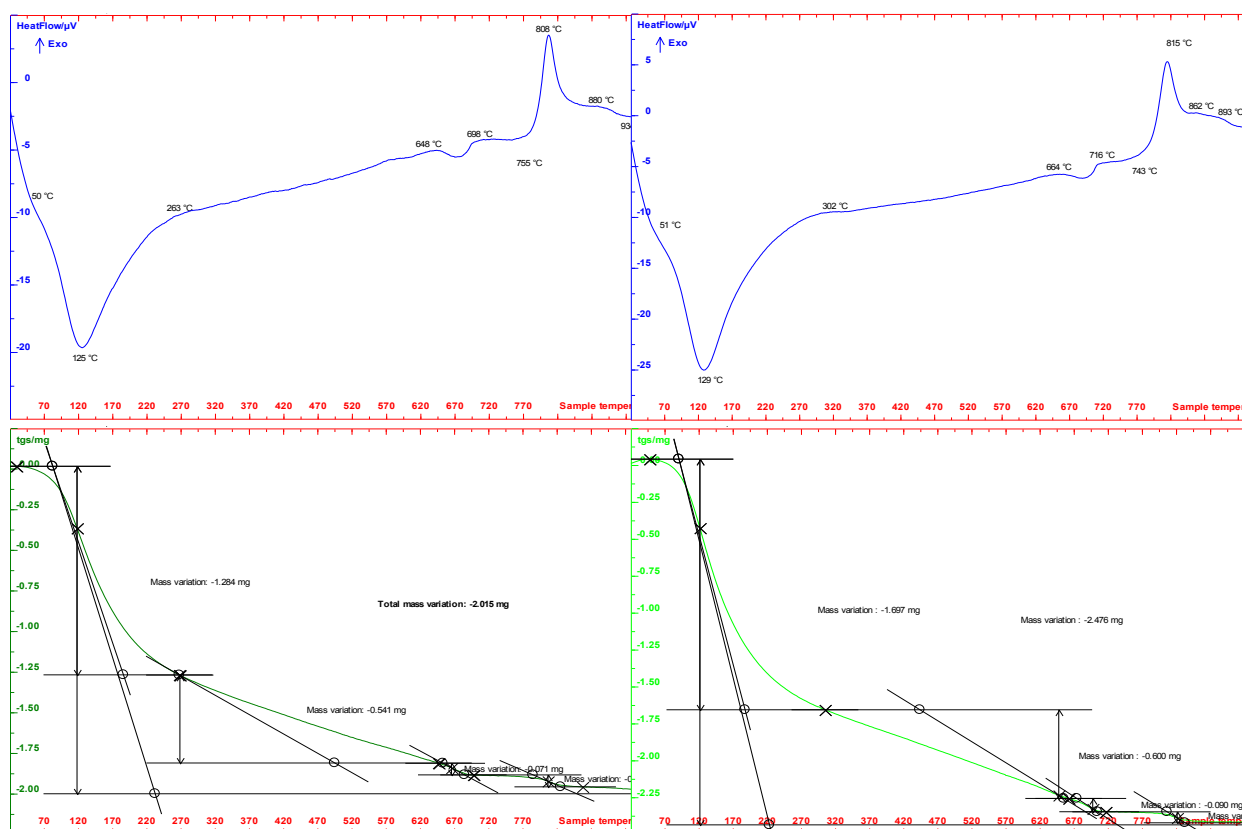
Obě výše popsané metody tak pouze potvrdily převážně amorfnní charakter vzorků.

Další použitou metodou byla **termická analýza**, tj. simultánní DTA a TG. Metoda DTA je dynamická, tepelně analytická metoda založená na měření rozdílu teplot mezi zkoušeným a standardním vzorkem současně vyhřívanými konstantní rychlostí v pícce. Tepelně zabarvené reakce se ve výsledné křivce $\Delta T = f(T)$ projeví maximy a minimy. Varianta TG umožňuje sledovat změnu hmotnosti tělesa se změnou teploty.

Metoda DTA je především metodou identifikační. Na základě charakteristických teplot maxima konkrétních exotermických nebo endotermických procesů probíhá identifikace látek. Ze znalosti známých DTA křivek pro čisté látky je možno určit přítomnost těchto látek ve směsi.

V případě termické analýzy byl pro měření použit přístroj SETARAM SETSYS 18TM (rychlost ohřevu $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{Ar } 5\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, navážka $m(0) = 23,65\text{ mg}$).

Byla provedena jen základní měření pro vybrané vzorky. Těmi byly referenční vzorek K117 a vždy jeden vzorek s použitým nukleátorem (příklad výsledků udává obr. 22). Výsledky neposkytly možnost vyslovit jednoznačné závěry o charakteru dějů alkalické aktivace, obměněných použitím nukleátorů. Lze pouze vyslovit závěr, že v teplotní oblasti $50 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k endotermickému procesu, který souvisí s rozkladem hlavního reakčního produktu alkalické aktivace, tj. C-S-H fází. Navíc velmi citlivá metoda TG zachytila rozdíly v obsahu vody u vzorků s přidávanými nukleátory různé kvality, což zkresluje vyhodnocení hmotnostních úbytků vzorků při těchto dynamických analýzách. Metody dynamické termické analýzy (DTA+TG) tedy neumožňují identifikaci rozdílů ve fázovém složení při změnách surovinové základny a tedy ovlivňování vlastností připravovaných hmot.



Obr. 22 DTA a TG záznam vzorků K117 (vlevo) a K817.

7.5 Nepřímé metody hodnocení struktury připravených vzorků

Jak už bylo uvedeno, vzhledem k převážně amorfnímu charakteru hydratačních produktů se jeví některé doposud použité metody hodnocení jako ne příliš vhodné k posouzení změn ve struktuře.

Vzhledem k tomu, že se pomocí výše popsaných metod nepodařilo úplně prokázat účinek nukleátorů na průběh hydratačních pochodů, které souvisí s nově vznikající mikrostrukturou, byly navrženy nové metody pro sledování těchto dějů. Zároveň byly těmto metodám podrobeny i vzorky s příměsí popílku, tedy vzorky, kde se předpokládá vznik geopolymerních struktur, jak dokládají výsledky práce [14].

Na rozdíl od latentně hydraulických látek, geopolymery obsahují jak krystalické, tak amorfni fáze. Geopolymery vzniklé za běžných teplot vykazují uspořádání na krátký dosah, nepřekračují několik nanometrů. Při vyšších teplotách mohou vznikat krystalické útvary řádu milimetrů [2]. Uspořádání se v rámci geopolymery může značně lišit, proto se při výzkumu struktury a identifikaci složení kombinují různé metody.

Pro vzorky s přídavkem nukleátorů i s přídavkem popílku byly v termínu po 7 dnech hydratace provedeny tyto analýzy: rtuťová porozimetrie (nebyla provedena pro vzorky s příměsí popílku), měření pH, izotermická kalorimetrie a termická stabilita.

7.5.1 Rtuťová porozimetrie

Porozimetrie je metoda pro zkoumání stavby pevných látek. Poskytuje informace o porozitě a povrchu pevných látek a také o jejich povrchové stavbě a struktuře. Nejčastěji se využívá právě metoda rtuťové porozimetrie. Tato poskytuje nejlepší informace o objemu a velikosti pórů a také o celkové pórovitosti materiálů.

Principem rtuťové porozimetrie je jev kapilární deprese. Po ponoření pevné látky do rtuti, která ji nesmáčí, vniká rtuť do pórů jen účinkem vnějšího tlaku. Čím užší póry mají být zaplněny, tím vyšší musí být vnější tlak [102].

Výběr této metody sledoval možnost získat přímé údaje o rozdílech ve struktuře hydratovaných alkalicky aktivovaných hmot, které se lišily jen malým přídavkem C-S-H fází nebo mletého pórobetonu jako nukleátorů. Informace o celkovém objemu pórů, resp. pórovitosti, a také o distribuci velikosti pórů v jednotlivých vzorcích zřetelně vypovídají o intenzifikování tvorby hydratačních C-S-H produktů účinkem použitých nukleátorů.

Stanovení pórovitosti bylo provedeno na přístroji AUTOPORE 9500. Tento přístroj se vyznačuje vynikající přesností měření, reprodukovatelností a rozlišovací schopností. Vzorky po sedmi dnech hydratace byly podrobeny lomu na lisu, úlomky byly sušeny 24 hodin při teplotě 50 °C, kdy došlo k odstranění přebytečné vody z pórů. Získané výsledky jsou zpracovány v tabulce 13.

Výsledky rtuťové porozimetrie přinesly velmi dobrou představu o možnosti hodnocení struktury hmot ovlivněných přídavkem nukleátorů. V tabulce 13 je vidět, že nejvýraznější rozdíly jsou u hodnot celkové pórovitosti. V případě referenčního vzorku (K117) připraveného pouze z čisté GVS je celková pórovitost 15,93 %. U všech ostatních vzorků

s nukleátory, ať už C-S-H nebo pórobeton (šedý), je celková pórovitost nižší. Při použití 7 denních C-S-H fází jako nukleátoru, dokonce výrazně nižší (rozsah 3,94 – 9,82 % proti 15,93 % vzorku K117). Tento výsledek dokumentuje předpoklad, že struktura, která se vytváří pomocí nukleátorů, je více zaplněna hydratačními produkty a tedy hutnější. To koresponduje se zvýšením 7 denních pevnosti (obr. 15 - 18).

Tabulka 13 Výsledky porozimetrických měření.

Typ vzorku	Celkový objem vtlačené Hg = celkový objem pórů	Aritmet. průměr velikostí pórů	Pórovitost	Objem pórů, velikostí:		
				10~100 μm	1~100 μm	0,1~100 μm
	$[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}] \cdot 10^2$	$[\mu\text{m}]$	$[\%]$	$[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}] \cdot 10^2$	$[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}] \cdot 10^2$	$[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}] \cdot 10^2$
K117	8,68	0,0894	15,93	1,58	3,62	7,83
K217	7,02	0,3515	11,88	0,83	2,11	6,71
K317	6,40	0,2479	12,48	0,70	1,52	6,08
K417	7,45	0,2879	14,27	1,21	2,47	6,94
K517	5,95	0,0301	11,35	0,84	1,68	4,24
K1517	7,49	0,0282	14,07	1,07	2,30	5,22
K617	2,83	0,0659	5,39	0,57	1,29	1,29
K717	3,86	0,0186	7,76	0,96	1,60	1,94
K817	2,11	0,0161	3,94	0,63	0,93	1,04
K917	2,35	0,0140	4,43	0,49	0,74	0,95
K1417	5,68	0,0126	9,82	0,66	0,97	1,26
K1617	6,31	0,1430	12,23	0,75	1,35	5,95
K1717	5,47	0,0359	10,06	0,90	1,45	4,10
K1817	5,77	0,0129	10,89	0,66	1,13	1,47
K1917	5,76	0,0154	11,19	0,63	1,16	2,05
K2017	6,69	0,0342	12,66	1,07	1,98	4,87
Baucis	5,25	0,0091	7,40	0,45	1,09	1,21
Mefisto	23,84	0,0182	35,22	0,47	0,70	0,97

Ze záznamů měření bylo vyhodnoceno množství objemu pórů ve zvolených intervalech velikostí pórů, tedy intervalů 10 ~ 100 μm , 1 ~ 100 μm a 0,1 ~ 100 μm . Zbývající póry velikostí menší než 0,1 μm (tj. 100 nm), představují oblast nedostupnou pro vodu ani jakékoli reakcí vytvořené hydráty.

Rozdíly v objemu pórů jsou patrné ve všech třech zvolených intervalech velikosti. Nejvýrazněji je lze opět pozorovat při použití 7 denních C-S-H fází jako nukleátoru. Oproti hodnotám referenčním ($1,58 \cdot 10^{-2}$; $3,62 \cdot 10^{-2}$ a $7,83 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) se zde hodnoty pohybují v rozmezí cca $0,6 - 1 \cdot 10^{-2}$, $0,7 - 1,6 \cdot 10^{-2}$ a $1 - 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Největší diferenci lze vidět u nejmenších pórů, kde rozdíl činí až 75 % objemu pórů. Lze to tedy považovat za potvrzení

představy o „zarůstání“ pórů v důsledku intenzivnější tvorby C-S-H fází při použití nukleátorů.

Celkově můžeme konstatovat, že výsledky porozimetrického měření významně dokumentují rozdíly ve struktuře hmot a jsou velmi vhodná pro posuzování průběhu hydratačních procesů.

7.5.2 Měření pH

V průběhu alkalické aktivace latentně hydraulických látek dochází k tvorbě dvou typů amorfních produktů: C-S-H fází a hlinitokřemičitých hydrátů – geopolymérů.

Metoda vázání alkalického iontu z aktivátoru (konkrétně Na^+ z upraveného vodního skla) je v uvedených hydrátech různá. V případě C-S-H fází jde o sorbování Na^+ na velmi členitém povrchu C-S-H gelu, tedy zachytí se menší podíl přidaných alkálií [103], [104]. Alkálie, které jsou v systémech tvořených pomocí LHL, se v průběhu hydratačních dějů mohou omezeně vázat na C-S-H fáze podle rovnice $\text{C-S-H} + \text{M}^+ \rightarrow \text{M-C-S-H}$ [67].

V případě existence geopolymérů mezi hydratačními produkty jsou alkálie pevně vázány do přítomných polysialátů, kde kompenzují negativní náboj Al^{3+} vázaného v tetraedrické koordinaci kyslíků [103], [104].

Předpokladem experimentů je možnost, že měření hodnot pH poskytne údaje o samotném průběhu hydratačních dějů. Princip metody je v přípravě vodních suspenzí z hydratovaných vzorků a měření hodnot pH výluhů z těchto vzorků v závislosti na čase vyluhování. Směsi byly připraveny ze semletých hydratovaných vzorků (1 minuta mletí v laboratorním vibračním mlýnu) vždy po 2, 7, 28 a 40 dnech hydratace. Dále byly vytrženy na stejnou granulometrii o velikosti částic 0,09 až 0,2 mm. Z tohoto podílu se přesně navážilo 0,5000 g a zalilo se 100 ml destilované vody do připraveného potravinářského kelímku (bez výluhu). Převedení vzorku do zrnitého stavu v suspenzi zajistí, že další hydratace probíhá, u všech sledovaných systémů, za stejných podmínek.

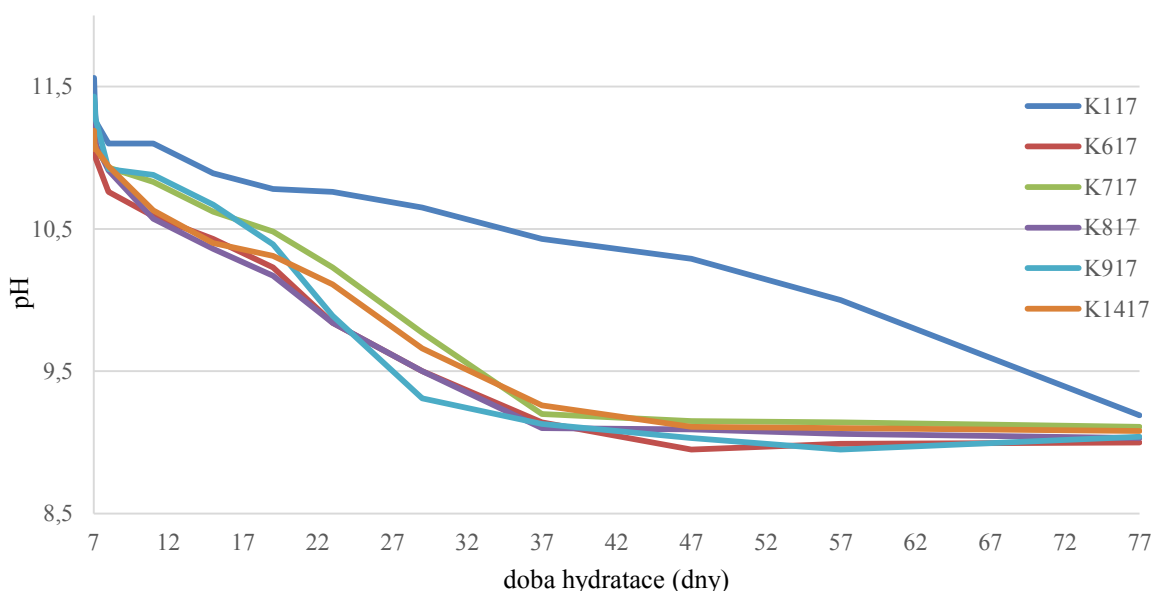
Suspenze se promíchala a ve stanovených časech se měřila hodnota pH. Byl použit pH-metr HANNA pH 210 se skleněnou kombinovanou elektrodou. Naměřené hodnoty pH by měly odpovídat množství volných alkálií, které se ještě nezapojily do vytváření hydratačních produktů, tudíž by mělo být vysoké. Následně by pH suspenze mělo postupně klesat z důvodu postupného vázání volných alkálií do nově vznikajících hydratačních produktů. Vznikající produkty jsou ve vodě téměř nerozpustné a proto by se hodnota pH měla ustálit v rovnovážném stavu, tedy v čase, kdy se proces tvorby hydratačních produktů ukončí. Čím více C-S-H fází nebo geopolymerních fází se hydratací v suspenzi bude vytvářet, tím více Na^+ iontů se spotřebuje a pevně zabuduje do jejich struktury a tedy tím rychleji pH suspenze klesá.

Hodnota pH byla měřena u všech hydratovaných vzorků s přídavkem nukleátorů, vždy po 2, 7, 28 a 40 dnech hydratace. Vzhledem k předchozím výsledkům pevností a rtuťové porozimetrie se hlavní část hodnocení zaměřila na pH, které bylo měřeno po 7 dnech hydratace (obr. 23 – 26).

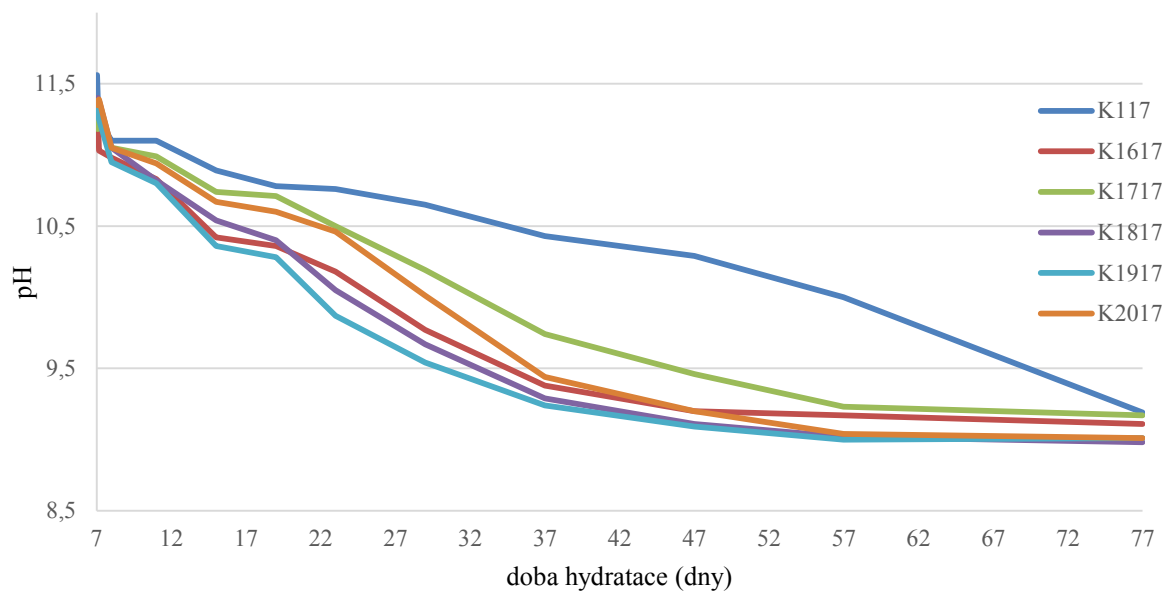
Jak již bylo uvedeno, C-S-H fáze mají limitovanou schopnost sorbovat na svém povrchu ionty Na^+ . Předpoklad tedy byl, že pokud se tvorba struktury ovlivněná nukleátory

zintenzivní, tudíž jestliže dojde k intenzivnější tvorbě C-S-H fází, mělo by pH těchto vzorků rychleji klesat než v případě referenčního vzorku K117. Výsledky měření pH potvrdily tento teoretický předpoklad. Nejzřetelněji je to možno pozorovat na obr. 23, kde je znázorněna závislost pro směs vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 7 dní). Je zde patrné, že hodnoty pH vzorku K117 klesají pozvolna a je tedy předpoklad, že obsahují méně C-S-H fází, které by na svém povrchu absorbovaly ionty Na^+ . V porovnání s tímto, hodnoty pH ostatních vzorků obsahující nukleátor, klesají rychle a přibližně kolem 40. dne hydratace u nich dochází k ustavení dynamické rovnováhy ($\text{pH} = 9$) mezi zadrženými a zpětně uvolněnými alkáliemi.

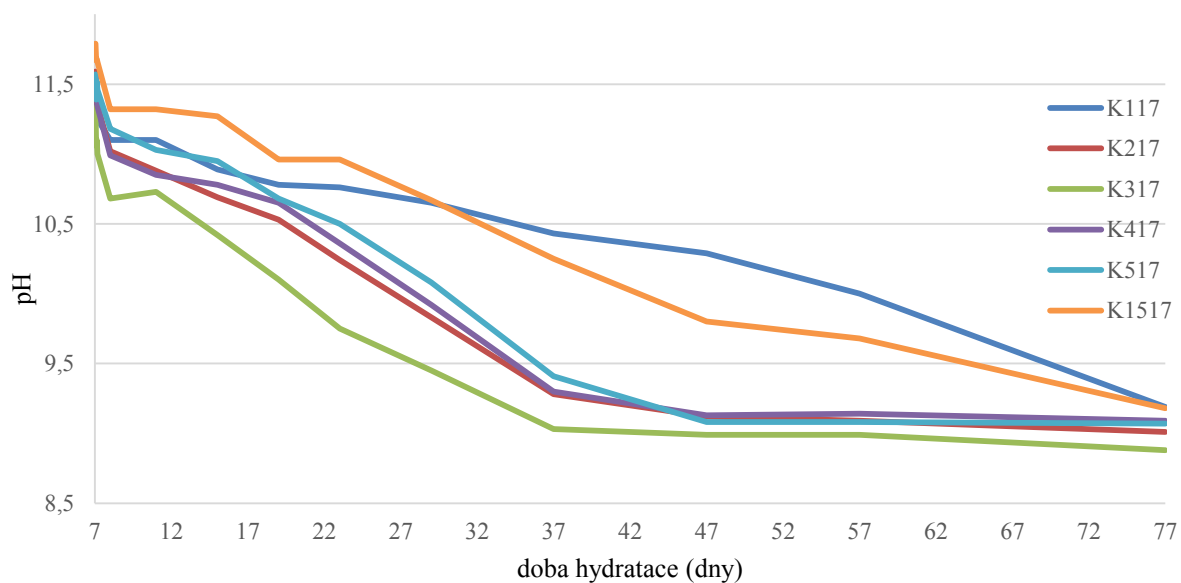
Stejný trend lze pozorovat i na obr. 24, kde je znázorněno pH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 28 dní). Rozdíly v rychlosti poklesu pH jsou zde ale menší a k ustavení dynamické rovnováhy u vzorků s nukleátory dochází během 60 dnů hydratace.



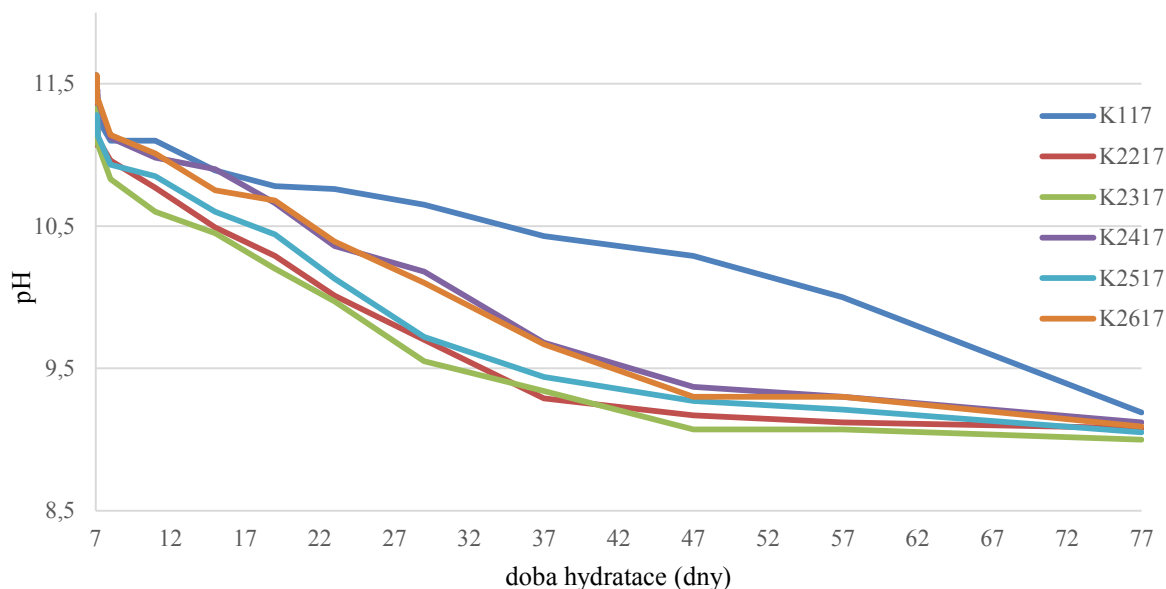
Obr. 23 Hodnoty pH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 7 dní) převedených do suspenze po 7 dnech hydratace.



Obr. 24 Hodnoty pH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 28 dní) převedených do suspenze po 7 dnech hydratace.



Obr. 25 Hodnoty pH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (šedý) převedených do suspenze po 7 dnech hydratace.



Obr. 26 Hodnoty pH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (bílý) převedených do suspenze po 7 dnech hydratace.

Podobné trendy lze vidět i u dalších použitých nukleátorů – pórobetonů šedého a bílého (obr. 25 – 26). Hodnoty pH referenčního vzorku K117 klesají pozvolna, zatímco vzorky s nukleátory mají rychlost poklesu hodnot pH větší. K ustavení rovnováhy dojde v obou případech okolo 47 dne hydratace.

Metoda měření pH tedy potvrdila výsledky dosažené v předchozích měřeních. Její hodnoty korespondují se zjištěnými výsledky pevnosti v tlaku a rtuťové porozimetrie. Změnu hodnot pH suspenzí je tedy možno považovat za nepřímou metodu, pomocí které lze sledovat kvantitativně i kvalitativně průběh hydratace alkalicky aktivovaných systémů.

Poslední měření proběhlo pro přidavek přísady, kterou byl elektrárenský popílek (obr. 27). Přidavek popílku měl zajistit vnesení dostatečného množství Al_2O_3 pro tvorbu geopolymerní struktury. Alkálie se váží do geopolymerních produktů a tím se vytvoří neutrální náboj částice, který by jinak byl, vlivem Al^{3+} v tetraedrické koordinaci, negativní. Zde byl předpoklad, že čím více geopolymerních fází v suspenzi vytvoří, tím více Na^+ iontů se spotřebuje a pevně zabuduje do jejich struktury. Potom tedy hodnota pH bude rychleji klesat.

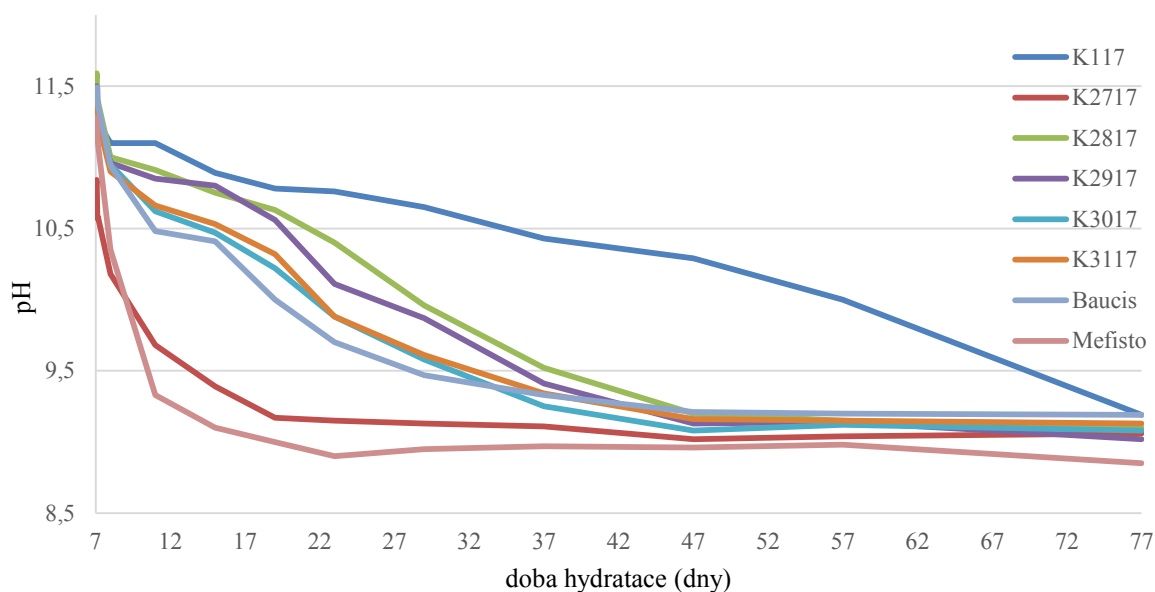
Pokud je popílku méně, vnese se do systému méně Al_2O_3 a je předpoklad, že se vytvoří menší množství geopolymerních fází. Tím zůstane v suspenzi více „volných“ alkálií a pH suspenze bude vysoké. Postupně bude ale klesat, jak se alkálie do systému zabudovávají.

Pokud je ve vzorku přidavek popílku vyšší, zajistí se tím vnesení většího množství Al_2O_3 , a tím se vytvoří více geopolymerních fází. Počáteční hodnota pH může být mírně nižší, nicméně také v čase klesá v důsledku zachytu dalších alkálií do dodatečně vznikajících fází.

Na obr. 27 je vidět, že se tento teoretický předpoklad vyplnil. Referenční vzorek K117 vykazuje jen pozvolný pokles hodnot pH. Je to způsobeno tím, že zde je tvorba geopolymerní struktury omezena a absorpce alkalických iontů je daná schopností jejich vazby do struktury C-S-H. Ostatní vzorky s přidavkem popílků v různých hmotnostních procentech (K2817 až K3117) vykazují rychlejší poklesy hodnot pH, což souhlasí s přidáním množství přísady. Předpoklad, méně vytvořených geopolymerních fází - pomalejší pokles pH (vzorek K2817, 5 hm.% popílku) a naopak více geopolymerních fází - rychlejší pokles pH (vzorek K3117, 45 hm.% popílku), je indikován.

Komerčně vyráběný Baucis má pokles hodnot pH obdobný materiálům K3017 a K3117. Lze tedy předpokládat podobnou tvorbu struktury a tím i možnost obdobných vlastností konečných produktů. To se potvrdilo i při zkoušce PTL, kde tyto materiály dosáhly velmi podobných hodnot.

Vzorek K2717 má srovnatelné hodnoty s komerčně vyráběným Mefistem. Jejich pokles hodnot pH je velmi strmý. Je to způsobeno tvorbou S-A-H fází, které v těchto produktech vznikají v důsledku nedostatku CaO.



Obr. 27 Hodnoty pH referenčních vzorků a vzorků s přidavkem popílku jako přísady převedených do suspenze po 7 dnech hydratace.

7.5.3 Izotermická kalorimetrie

Jedná se o další metodu, kterou lze nepřímo studovat průběh hydratace alkalicky aktivovaných systémů, a to na základě vývoje hydratačního tepla připravených vzorků.

Výraznou vlastností latentně hydraulických látek je uvolňování hydratačního tepla při reakci s alkalickým aktivátorem. Podstatná je nejen celková hodnota takto uvolněného hydratačního tepla, ale i jeho vývoj v časové závislosti.

Principem izotermické kalorimetrie je měření tepelného toku při konstantní teplotě. Lze takto měřit tepelné zabarvení dějů, které neprobíhají příliš rychle (hydratační teplo, rozpouštěcí teplo apod.).

Pro měření byl použit izotermický titrační kalorimetr TAM AIR, který vyhodnocuje tepelný tok ve vzorku při konstantní teplotě vzorku i okolí. Kalorimetr je osmikanálový se dvěma celami pro měřený a referenční vzorek, (obr. 28). Plášť kalorimetru zabezpečuje, že se nevyměňuje teplo s okolím (adiabatické podmínky). Referenční cela je zahřívána pomocí mírného příkonu, který nezpůsobí výraznější vzestup teploty. Použitý referenční materiál musí mít stejnou celkovou tepelnou kapacitu jako měřený vzorek. Cela s měřeným vzorkem se udržuje neustále na stejné teplotě jako referenční cela. Jestliže nedochází k žádným tepelným reakcím, jsou obě cely tedy jen velmi mírně ohřívány. Pokud dojde k endotermickému efektu, je tento kompenzován vyšším energetickým příkonem v měřicí cele. Exotermický efekt je vyrovnáván pomocí nižšího tepelného příkonu v měřicí cele než v cele referenční.

Konstrukce ampule (obr. 29) pro tento typ kalorimetru dovoluje, aby do skleněné ampule o objemu 20 ml byl umístěn jeden typ suroviny a do injekčních stříkaček (čtyři kusy, každá o objemu 1 ml) voda a další přísady. Takto se ampule umístí do kalorimetru a vstupní suroviny zůstanou od sebe izolovány po celou dobu temperování přístroje. Jakmile dojde k vytemperování na 25 °C, je možno suroviny smíchat a zachytit tak vývoj hydratačního tepla od samého počátku reakce.

Vzorky pro kalorimetrické měření byly připraveny obdobným způsobem jako pro výrobu pevných těles, tzn. smísením pevných složek, nukleátorů nebo přísad, vodního skla a vody. Bylo pouze zdvojnásobeno množství záměsové vody, aby došlo k dokonalému promísení surovinových složek. Práškové vstupní suroviny byly smíseny a umístěny do skleněné ampule, tekuté suroviny byly umístěny do injekčních stříkaček. Po vytemperování byly suroviny smíseny a došlo k reakci (endotermické nebo exotermické). Hodnoty byly zaznamenány a pomocí nich byla sestavena hydratační křivka a vypočteno množství hydratačního tepla. Jako referenční materiál byl ve všech případech použit normovaný křemičitý písek. Jeho množství se určilo tak, aby měl stejnou celkovou kapacitu jako měřený vzorek. Nepodařilo se pouze změřit vzorky K1417 a K2017, koncentrace C-S-H částic u nich byla příliš velká a nepodařilo se je protlačit injekční stříkačkou.

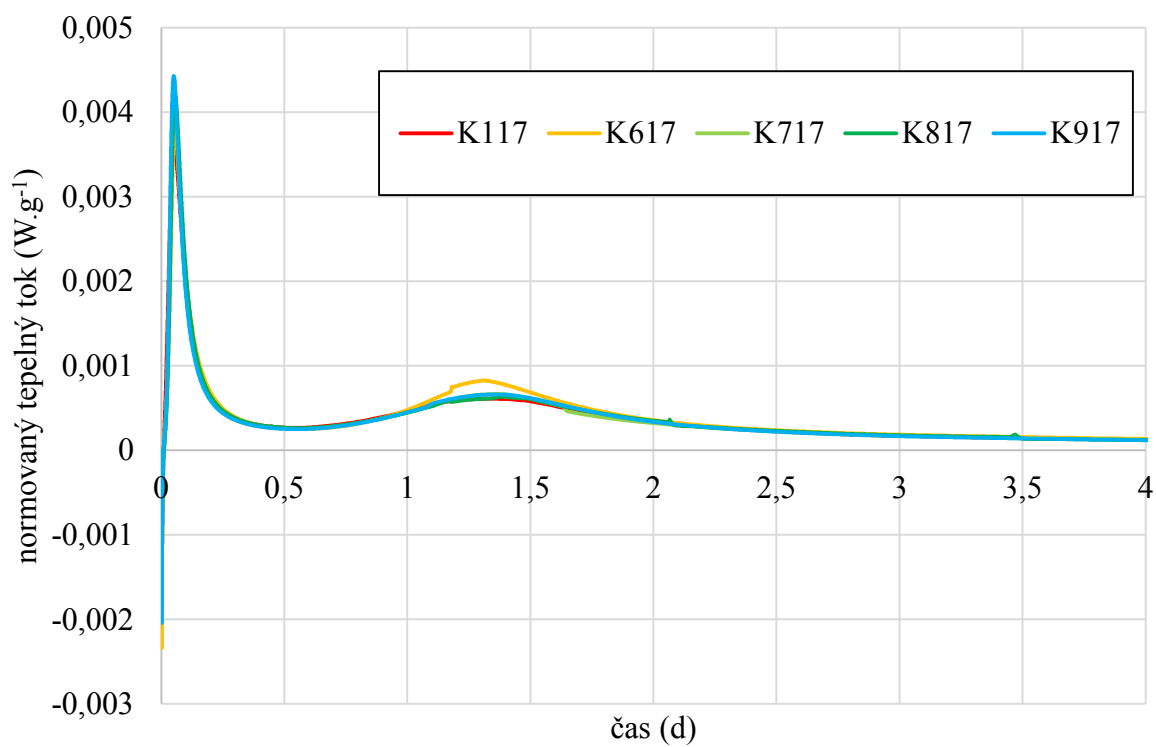
Měření hydratačního tepla probíhalo po dobu minimálně 7 dnů. Jelikož by zobrazení delšího časového úseku snížilo rozlišení jednotlivých vzorků a s ohledem na to, že po 4 dnech měření už nebyl zaznamenán žádný další vývoj tepla, je zaznamenaná oblast v této práci pouze do 4. dne hydratace.



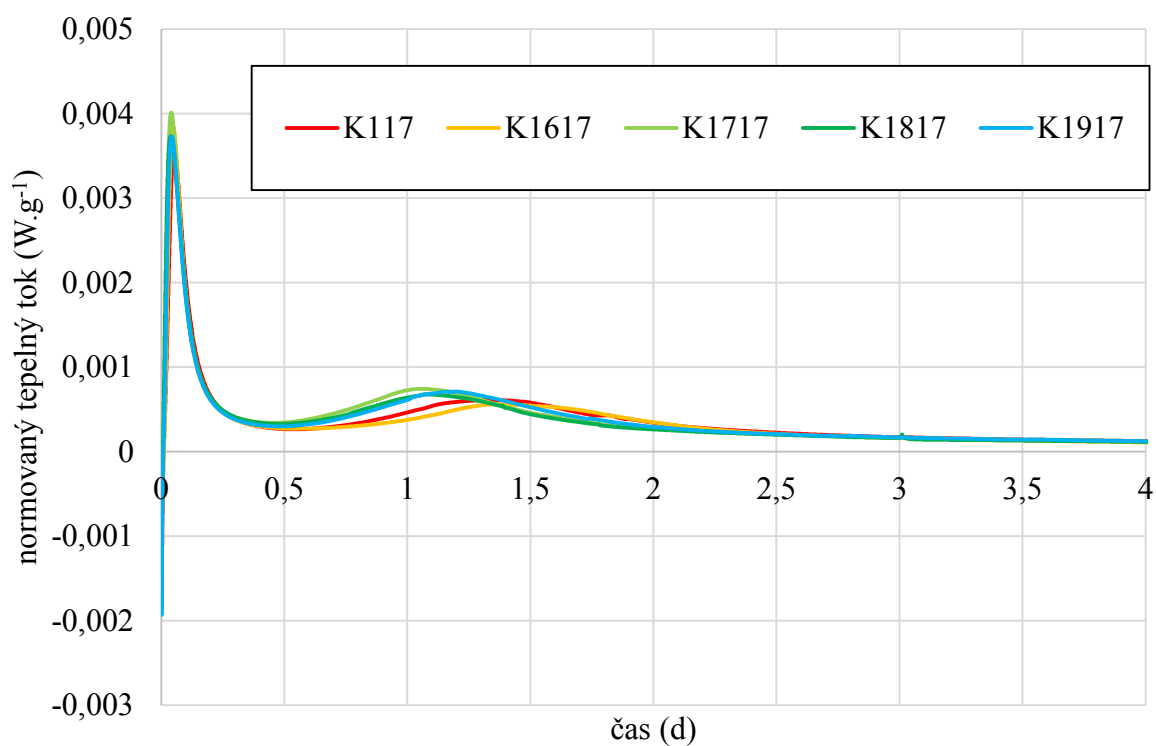
Obr. 28 Titrační kalorimetr TAM AIR [108].



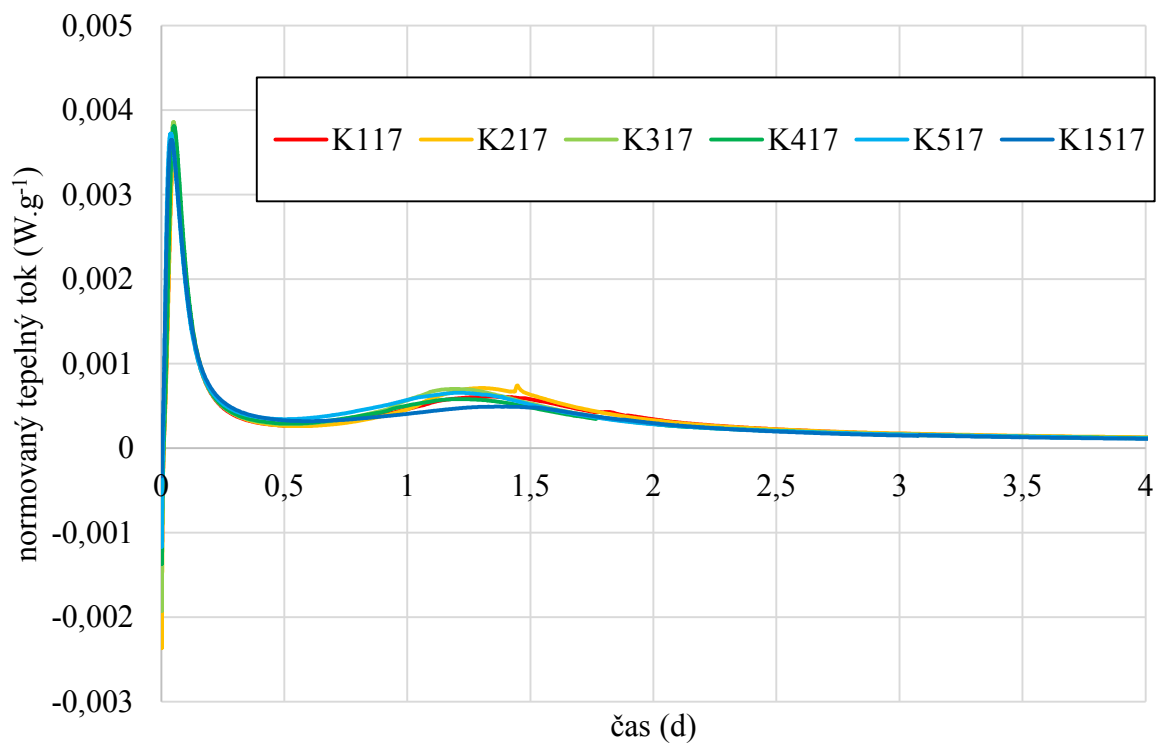
Obr. 29 Ampule pro titrační kalorimetr TAM AIR.



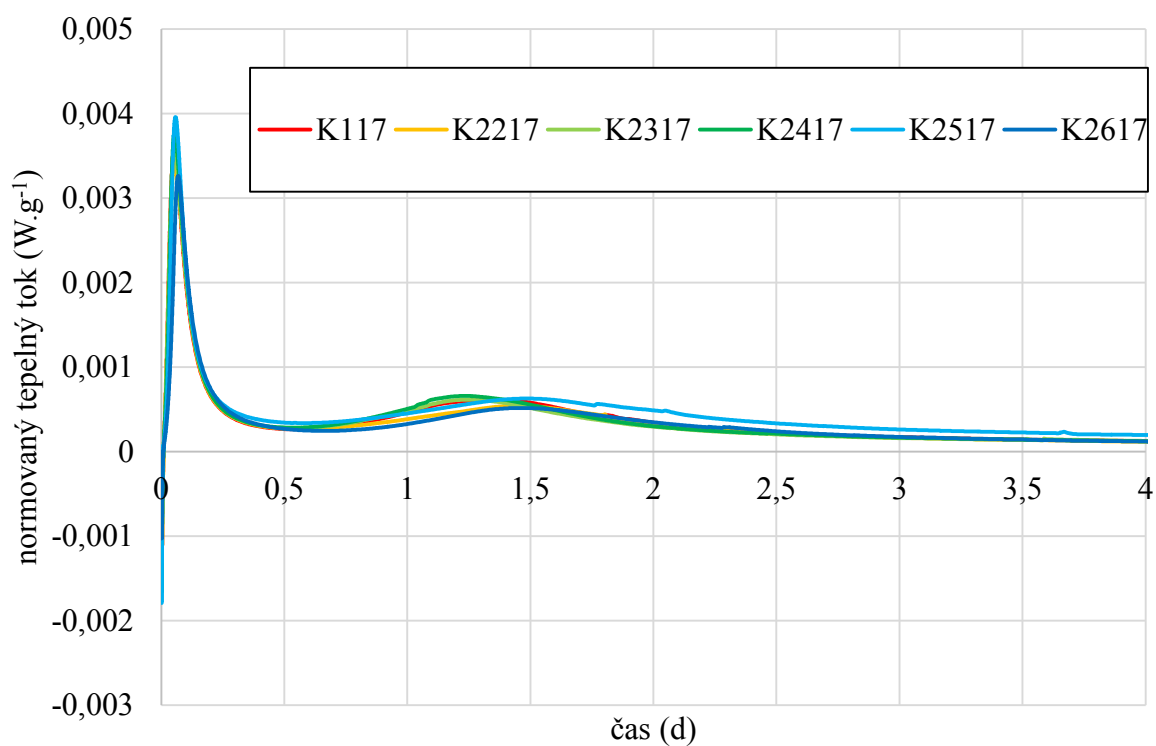
Obr. 30 Vývoj hydratačního tepla směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 7 dní).



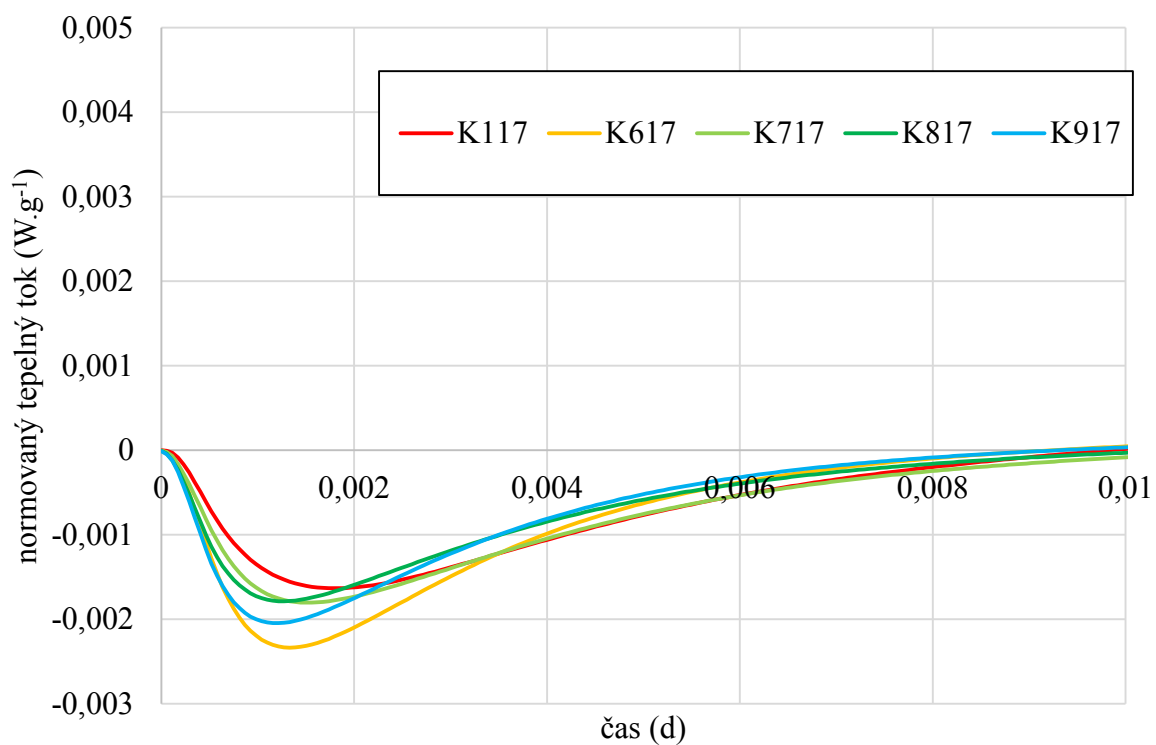
Obr. 31 Vývoj hydratačního tepla směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 28 dní).



Obr. 32 Vývoj hydratačního tepla směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (šedý).



Obr. 33 Vývoj hydratačního tepla směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (bílý).



Obr. 34 Vývoj hydratačního tepla směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 7 dní), detail.

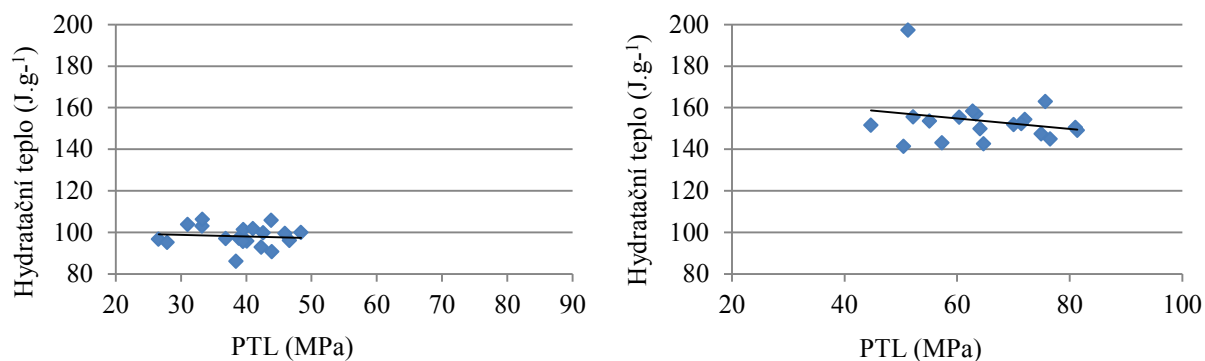
Z obrázku 30 – 33 je patrné, že průběh hydratace všech vzorků s nukleátory je velmi podobný. V prvních několika minutách po smíchání vstupních surovin dochází k mírnému poklesu hydratačního tepla (detail na obr. 34). Poté následuje velmi rychlý nárůst hydratačního tepla s následným poklesem. Následuje opět mírný nárůst hydratačního tepla, přibližně mezi 24 a 48 hodinou měření. Celý průběh je velmi podobný vývoji hydratačního tepla cementu.

Z naměřených údajů bylo zjištěno celkové množství hydratačního tepla po 2 a 7 dnech hydratace (tab. 14). Předpoklad byl, že by se mohlo množství hydratačního tepla lišit v důsledku rychlejší tvorby nové struktury ovlivněné nukleátory. Žel se tento předpoklad nepotvrdil. Hydratační tepla všech vzorků jsou velmi podobná a nedá se z nich vyslovit žádný závěr.

Tabulka 14 Hydratační teplo vzorku K117 a vzorků s nukleátory.

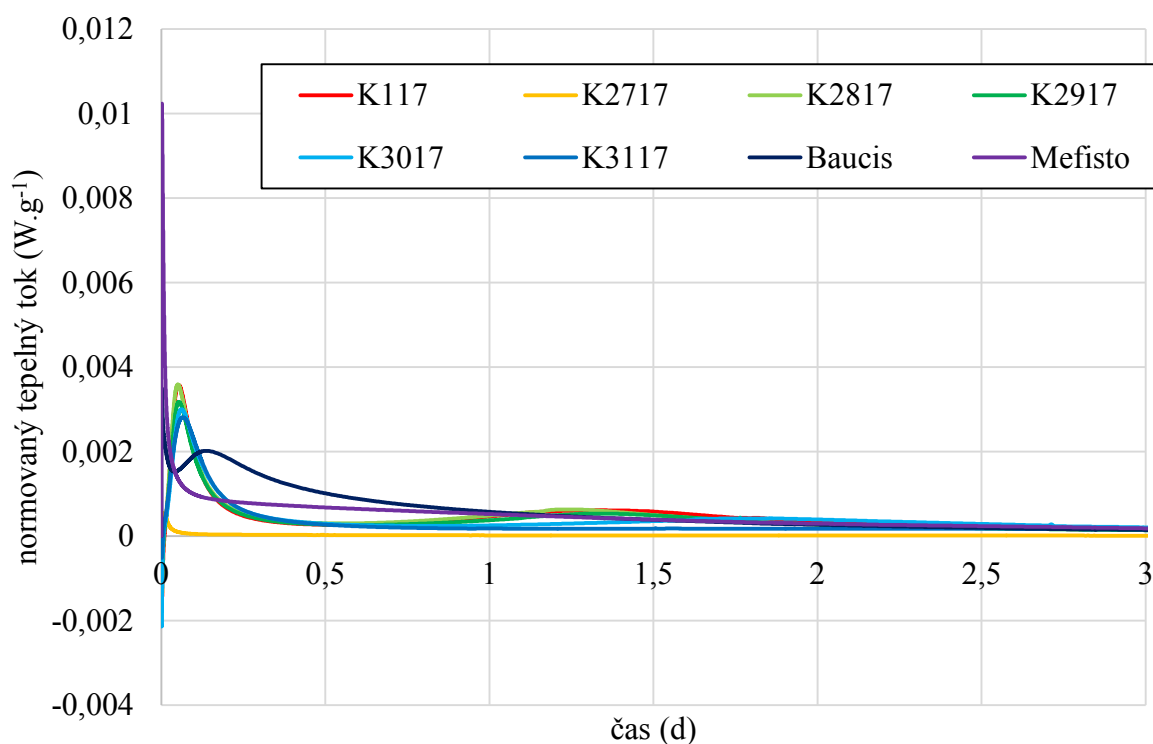
Hydratační teplo (J.g^{-1})		
čas (d)	2,0	7,0
K117	97	152
K217	100	157
K317	100	154
K417	96	147
K517	104	155
K1517	95	145
K617	103	163
K717	96	149
K817	97	152
K917	97	150
K1617	93	143
K1717	106	158
K1817	101	152
K1917	102	155
K2217	91	143
K2317	96	150
K2417	99	153
K2517	106	197
K2617	86	141

Ze získaných údajů o hydratačním teple po 2 a 7 dnech hydratace a z údajů PTL ve stejných termínech byla snaha sestavit závislost (obr. 35). Z této závislosti je patrné, že pevnosti v tlaku uvedených vzorků jsou prakticky nezávislé na množství uvolněného hydratačního tepla. Dá se tedy konstatovat, že metoda izotermické kalorimetrie neumožňuje definovat rozdíly ve struktuře vzniklé pomocí nukleátorů.

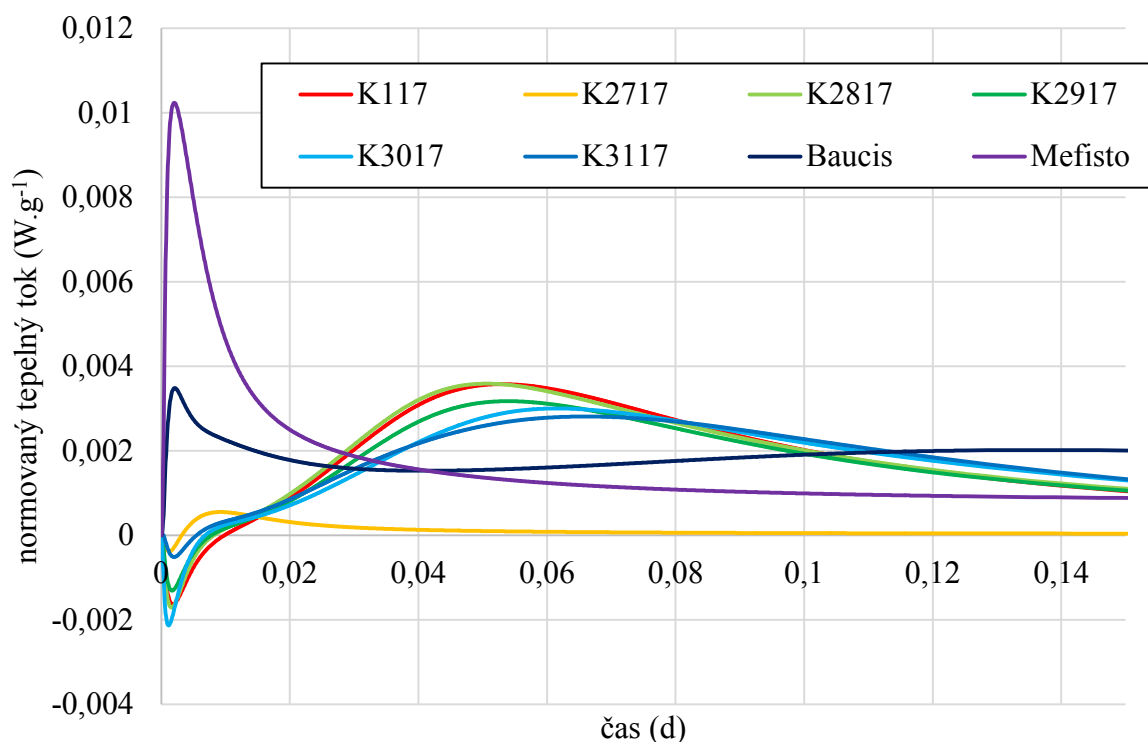


Obr. 35 Hydratační teplo vzorků vzorku K117 a vzorků s nukleátory v závislosti na PTL po 2 a 7 dnech hydratace.

Měření pomocí izotermické kalorimetrie proběhlo také u vzorků s přísadou popílku. Vzorky byly připraveny stejným způsobem jako vzorky s nukleátory a umístěny do kalorimetru, kde po vytemperování na teplotu 25 °C proběhlo měření. Srovnání všech výsledků udává obr. 36. Jelikož je u těchto vzorků předpoklad vzniku navzájem odlišné struktury zeolitického typu, je výsledný obrázek nepřehledný. Nejzajímavější část vývinu hydratačního tepla se odehrává v prvních asi 4 hodinách hydratace. Tato skutečnost je na detailu původního obrázku - viz obr. 37.



Obr. 36 Vývoj hydratačního tepla referenčních vzorků a vzorků s přísadkou popílku jako přísady.

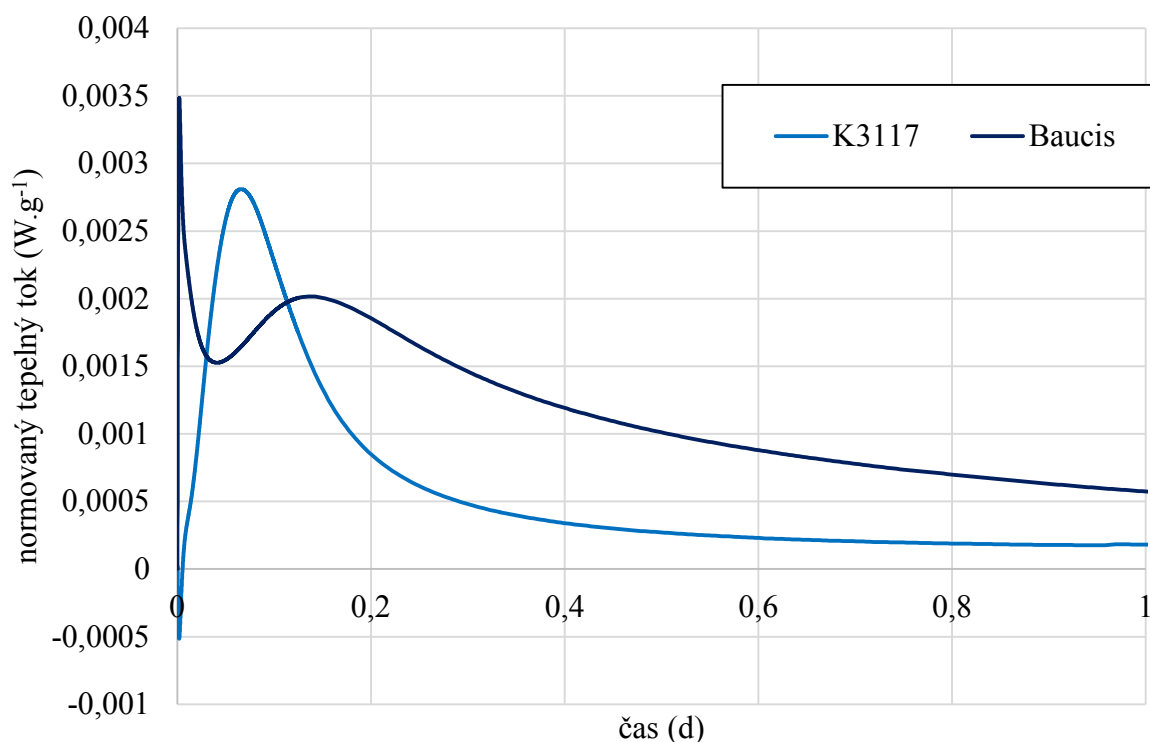


Obr. 37 Vývoj hydratačního tepla referenčních vzorků a vzorků s přidavkem popílku jako přísady, detail.

Na obr. 37 je vidět, že vzorek K117 a K2817 (GVS + 5 hm.% popílku) mají velmi podobný průběh. Po mírném poklesu dochází k pozvolnému vývoji hydratačního tepla. Vzorky K2917 až K3117, které obsahují popílku více, mají tento náběh ještě pozvolnější, postupně se zvyšujícím se množstvím popílku ve vzorcích.

Bez zajímavosti není ani chování komerčních produktů Baucis a Mefisto. Mefisto má velmi prudký nárůst hydratačního tepla následován rychlým poklesem a dále již nereaguje. Baucis má také rychlý nástup vývoje hydratačního tepla, ovšem ne tak výrazný jako u Mefista. Po pozvolném poklesu je však možno pozorovat další nepatrný vývoj hydratačního tepla, který je ukončen asi po 24 hodinách. Celkové množství vyvinutého hydratačního tepla po 2 a 7 dnech je však u obou vzorků podobné (tab. 15).

Zajímavé je také srovnání vzorku K3117 a Baucisu, které doposud vykazovaly podobné vlastnosti. Jejich hydratační tepla se podstatně liší, celkové hydratační teplo K3117 je po dvou dnech hydratace o polovinu nižší a po 7 dnech hydratace je nižší asi o 40 %. Také celkový průběh vývoje hydratačních tepel těchto vzorků je odlišný (obr. 38).

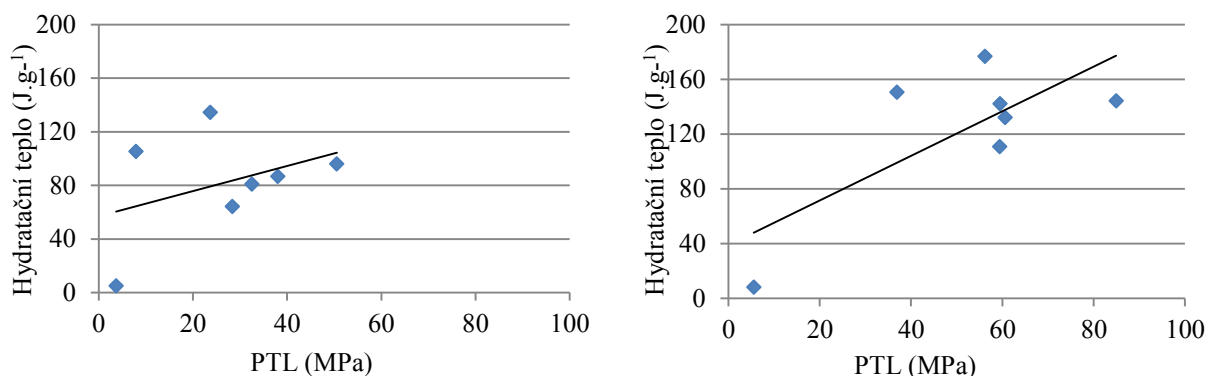


Obr. 38 Vývoj hydratačního tepla vzorků K3117 a Baucisu.

Tabulka 15 Hydratační teplo referenčních vzorků a vzorků s přidavkem popílku.

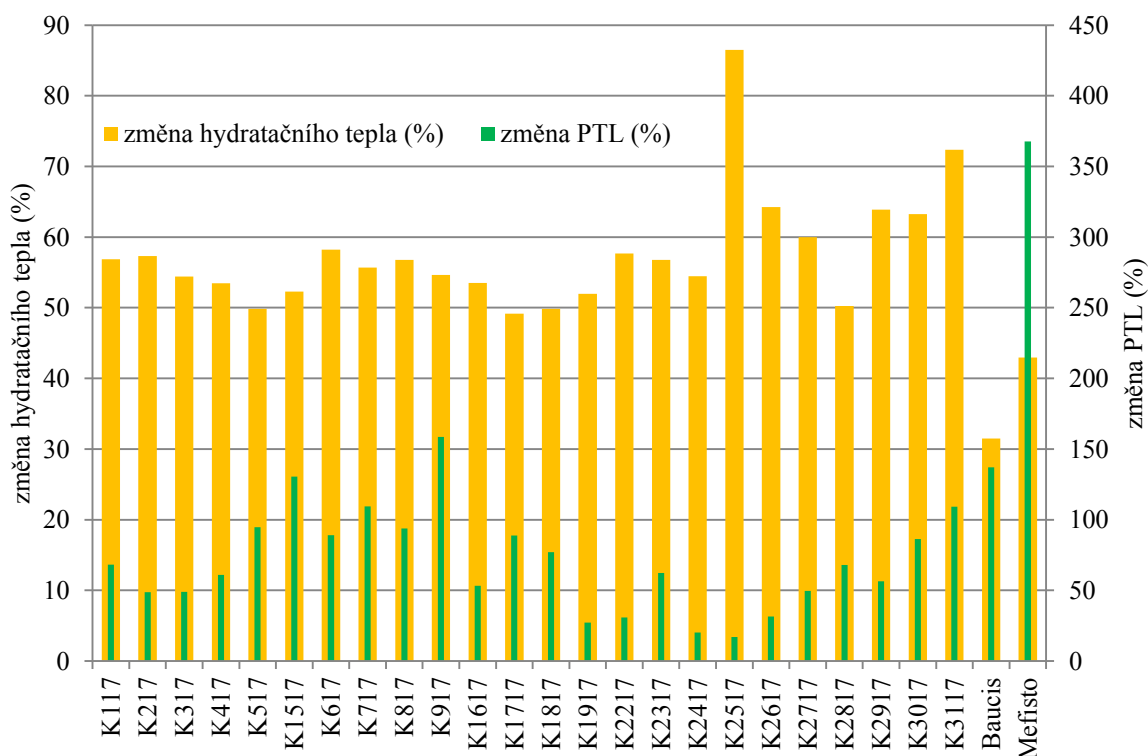
Hydratační teplo (J.g^{-1})		
čas (d)	2,0	7,0
K2717	5	8
K2817	96	144
K2917	87	142
K3017	81	132
K3117	64	111
Baucis	134	177
Mefisto	105	150

Srovnání hydratačních tepel v závislosti na naměřených hodnot pevností v tlaku opět nepřineslo žádné konkrétní výsledky (obr. 39). Na uvedeném obrázku je sice vidět trend, že se zvyšující se pevnosti v tlaku narůstá množství uvolněného tepla. Celkové výsledky jsou ale zkráceny o hodnotu vzorku K2717 (čistý popílek), jehož hydratační teplo je velmi nízké. Pokud by se tato hodnota zanedbala, trend směrnice by se změnil a hodnoty PTL by byly prakticky nezávislé na množství hydratačního tepla.



Obr. 39 Hydratační teplo referenčních vzorků a vzorků s přidavkem popílku v závislosti na PTL po 2 a 7 dnech hydratace.

Ze získaných údajů byla sestavena procentuální závislost změny pevností v tlaku a změny hydratačního tepla mezi 2 a 7 dnem měření (obr. 40).



Obr. 40 Procentuální závislost změny pevností v tlaku a změny hydratačního tepla mezi 2 a 7 dnem měření pro všechny měřené vzorky.

Dá se tedy konstatovat, že metoda izotermické kalorimetrie neumožňuje definovat rozdíly ve struktuře vzniklé pomocí nukleátorů, ale je to metoda vhodná pro posouzení množství hydratačního tepla vzniklého u vzorků s odlišným fázovým složením.

7.5.4 Termická stabilita

Cílem této metody bylo sledování změn OH a PTL v závislosti na tepelném zpracování vzorků lišících se použitým nukleátorem a přídavkem popílku. Tyto změny mohou být dalším nepřímým důkazem o odlišné tvorbě hydratačních produktů vlivem nukleátorů a příměsí. Zároveň se takto dá posoudit schopnost systémů odolávat působení zvýšených teplot.

Alkalicky aktivované materiály nemají sloužit jako žárovzdorné, nicméně může docházet k situacím (např. havárie, požáry), kdy tyto materiály budou namáhány tepelně. Cílem je tedy také posoudit chování alkalicky aktivovaných materiálů při působení různých vysokých teplot.

Zahřívání alkalicky aktivovaných materiálů je doprovázeno změnou mikrostruktury. Pokud je složení hydratovaného systému tvořeno převážně C-S-H fázemi, dochází nejprve k jejich dehydrataci (uvolnění fyzikálně vázané vody), která nastává při teplotách asi od 150 °C do 300 až 400 °C (podle konkrétního složení). Okolo 800 °C dochází k rozkladu C-S-H fází, což je spojeno se zvýšením pórovitostí a snížením hodnot pevnosti v tlaku (obdobně jako u portlandských cementů). Nad touto teplotou začíná tvorba nové krystalické fáze (akermanit, wollastonit). To má za následek výrazný nárůst pevnosti vzorků, pokud zůstaly kompaktní. Současně dochází ke slinování systému a snížení hodnot pórovitostí. Při teplotách nad 1200 °C dojde ke vzniku keramické vazby, pórovitost systému vlivem slinování zaniká, což má za následek nárůst pevnosti oproti hodnotám při středních teplotách. [84], [105].

Při žíhání geopolymerních materiálů na bázi elektrárenského popílku přetrvává struktura podobná nežíhané až do teplot 500 °C. Při teplotách okolo 800 °C dochází ke krystalizaci nové fáze. Jedná se o akermanitové krystaly. Materiál při teplotě nad 900 °C vykazuje přítomnost gehlenitu a sodných a draselných živců (nephelin, syenit). S vyšším přídavkem aktivní hlinité fáze dochází rovněž ke krystalizaci augitu a následně anortitu. Tepelná stabilita geopolymerních roste s rostoucím obsahem křemičité složky. Výsledná stabilita je potom dána tepelnou stabilitou a teplotou tavení nově vzniklých fází v geopolymerní matici [106].

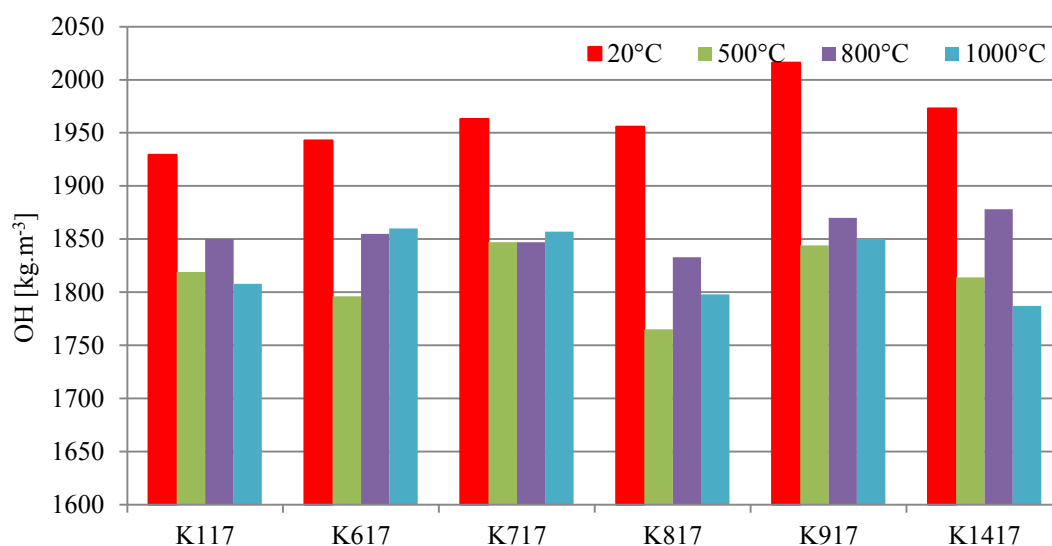
Pro experiment byly připraveny vzorky s nukleátory i popíllem o rozměrech 20×20×20 mm. Ty se po 7 dnech hydratace změřily a zvážily. Z těchto hodnot se vypočítala počáteční objemová hmotnost. Následně se vzorky vysušily při 110 °C do konstantní hmotnosti a poté následovala tepelná expozice. Jako zkoumané teploty byly, na základě literatury, vybrány teploty 500, 800 a 1000 °C. Rychlost ohřevu ve všech případech činila 3 °C·min⁻¹, výdrž na dané teplotě 3 hodiny. U všech vzorků byla stanovena OH a také PTL (kromě sušených vzorků). Vybrané vzorky byly jemně pomlety a podrobeny RTG difrakci, protože se předpokládal vznik nových krystalických fází.

Všechny sledované vzorky s nukleátory při tepelném zpracování vykázaly jen nepatrné smrštění. Dále došlo k vizuální změně zabarvení z tmavě šedého odstínu až na světle šedou barvu vzorků (obr. 41).

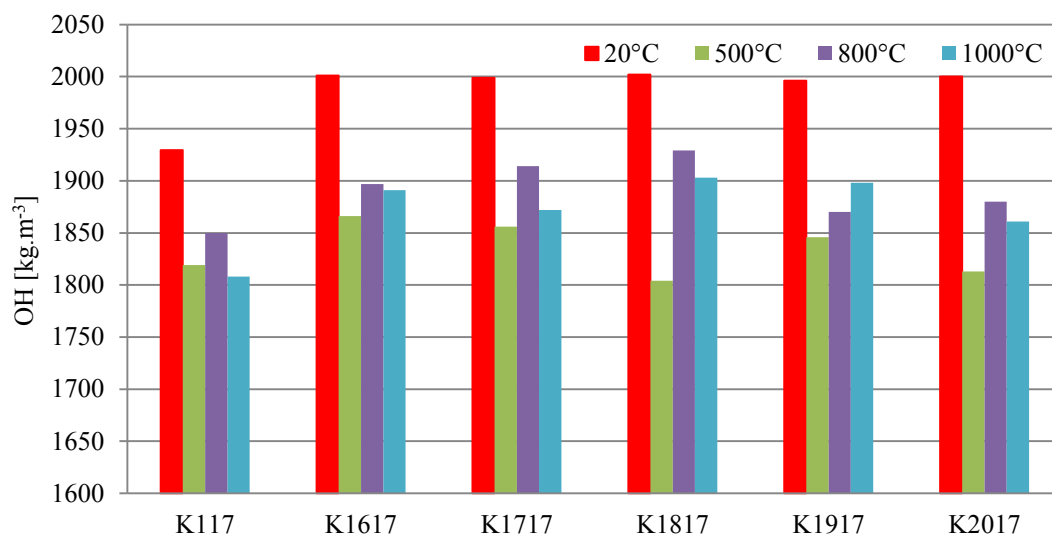


Obr. 41 Vzorek K817 po výpalu na 1000 °C (vlevo) a původní vzorek po 7 dnech hydratace.

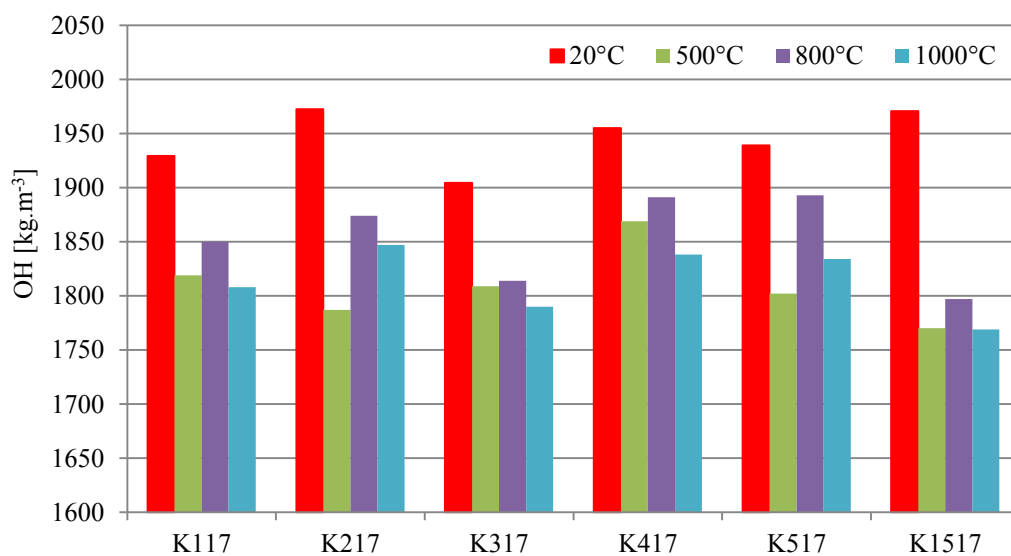
Průměrné hodnoty OH a PTL byly graficky zpracovány. Objemové hmotnosti jsou na obr. 42 - 45 a hodnoty PTL na obr. 47.



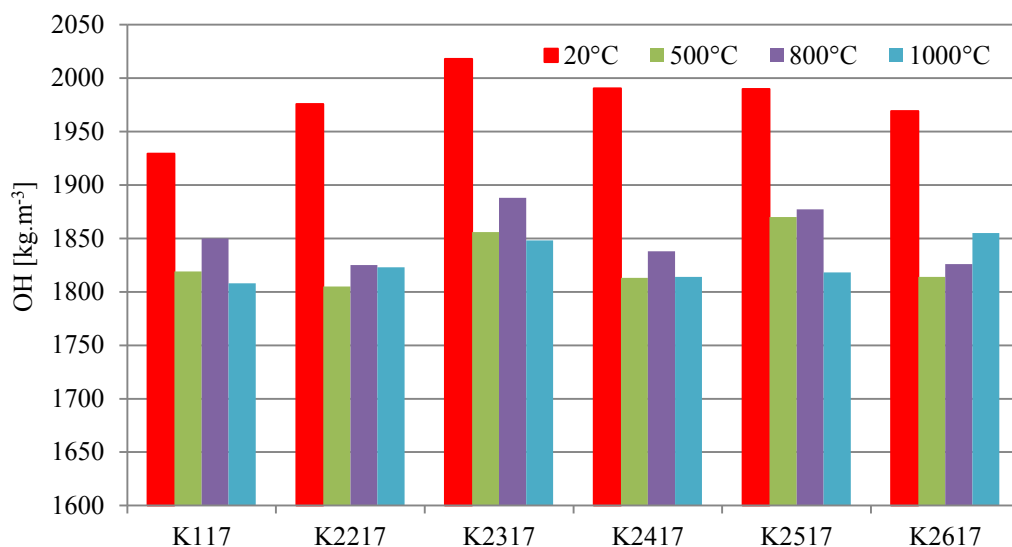
Obr. 42 OH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 7 dní) po tepelném zpracování.



Obr. 43 OH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 28 dní) po tepelném zpracování.



Obr. 44 OH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (šedý) po tepelném zpracování.



Obr. 45 OH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (bílý) po tepelném zpracování.

Z obr. 42 - 45 je zřejmé, že OH je nejvyšší u vzorků tepelně neupravovaných. Následuje propad hodnot OH u vzorků po výpalu na 500 °C, což souvisí s dehydratací C-S-H fází a tím způsobeným poklesem hmotnosti. Při teplotách 800 a 1000 °C je již OH ve většině případů nepatrně vyšší, což je v souladu s teorií o zvýšení pórovitosti systému v důsledku rozkladu C-S-H fází a tvorbě nových krystalických fází.

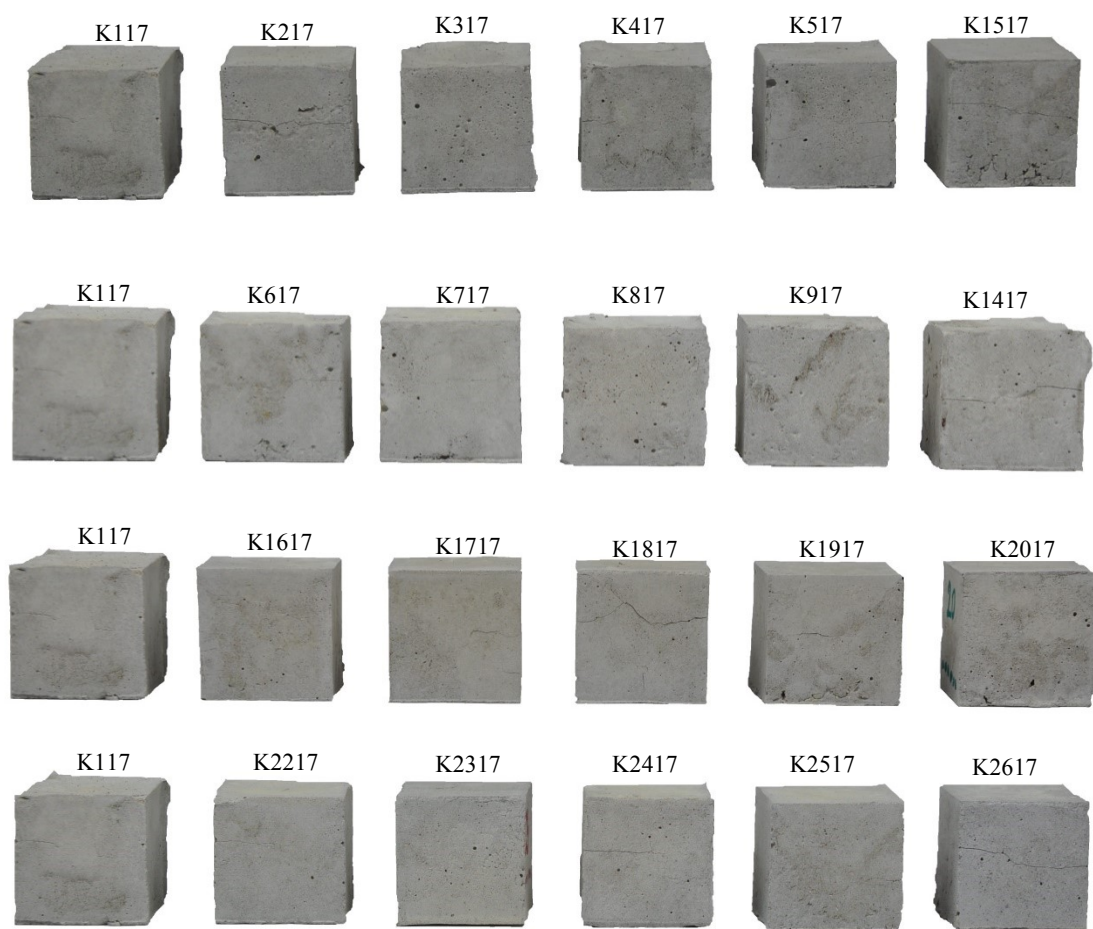
Předpokladem bylo, že pokud vzorky s nukleátory obsahují větší množství C-S-H fází vzniklých hydratací, měl by být pokles OH při teplotě 500 °C vyšší než v případě referenčního vzorku K117. Tuto skutečnost dokládá tabulka 16. Jak je vidět, je změna objemové hmotnosti vzorku K117 nejmenší (výjimku tvoří vzorky K317 a K417). Všechny ostatní vzorky s nukleátory mají objemovou změnu vyšší, některé dokonce až dvojnásobně.

Tabulka 16 Změny OH s rostoucí teplotou.

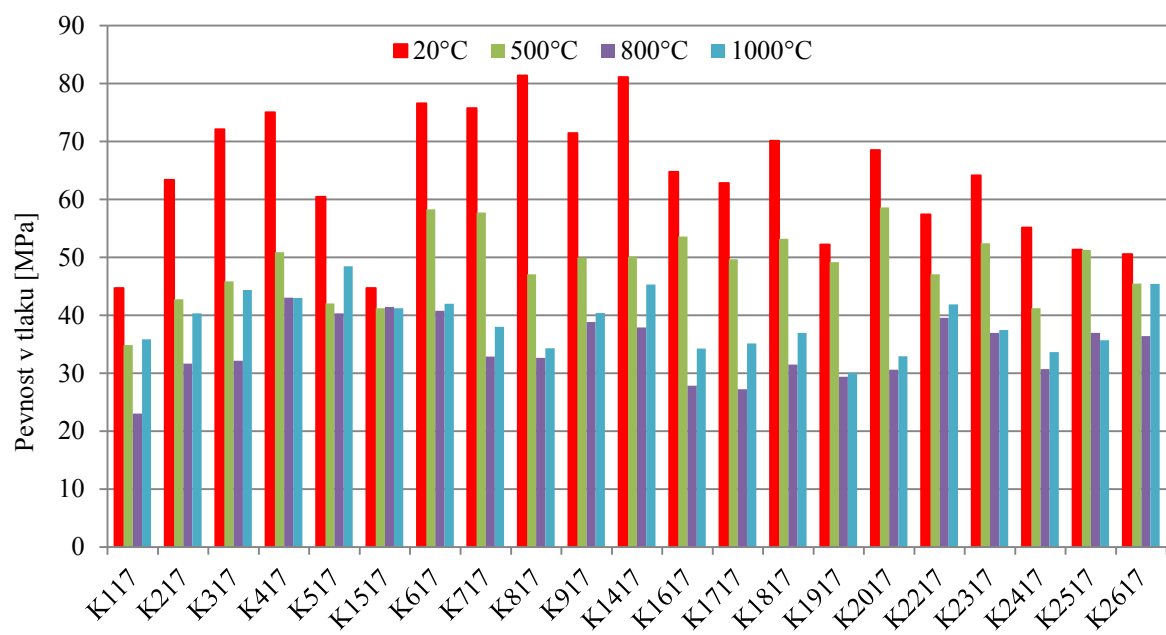
označení vzorků	změna OH (%)	změna OH (%)	změna OH (%)
	20-500°C	20-800°C	20-1000°C
K117	-6	-4	-6
K217	-9	-5	-6
K317	-5	-5	-6
K417	-4	-3	-6
K517	-7	-2	-5
K1517	-10	-9	-10
K617	-8	-5	-4
K717	-6	-6	-5
K817	-10	-6	-8
K917	-9	-7	-8
K1417	-8	-5	-9
K1617	-7	-5	-5
K1717	-7	-4	-6
K1817	-10	-4	-5
K1917	-8	-6	-5
K2017	-9	-6	-7
K2217	-9	-8	-8
K2317	-8	-6	-8
K2417	-9	-8	-9
K2517	-6	-6	-9
K2617	-8	-7	-6

Další posuzovanou vlastností byla schopnost alkalicky aktivovaných látek odolávat působení vysokých teplot. Můžeme konstatovat, že všechny sledované vzorky s nukleátory bez problému vydržely teplotní expozici 1000 °C po dobu 3 hodin, aniž by se na nich projevíly větší trhliny. Pevnosti vzorků po teplotní expozici (1000 °C) se pohybovaly v rozmezí 30 – 45 MPa (obr. 46 a 47).

Změna objemové hmotnosti při tepelné expozici se také projevila na mechanických vlastnostech. Vzorky se po vyjmutí z pece nechaly vychladnout na laboratorní teplotu a následně byly podrobeny zkoušce pevnosti v tlaku. Na obr. 47 je vidět, že i když byl pokles OH při 500 °C výrazný, hodnoty PTL zůstaly poměrně vysoké a u vzorků s 7 denními C-S-H fázemi jako nukleátoru se pohybují dokonce na úrovni 60 MPa (K617 a K717). Následuje pokles pevnosti při 800 °C, což je v souladu s teorií. Dochází zde k rozkladu C-S-H fází a tím ke zvýšení pórovitosti a snížení pevnosti. U vzorků s nukleátory C-S-H fázemi (obojího typu) je tento pokles pevnosti velmi výrazný (tabulka 17), což opět může být nepřímý důkaz existence většího množství C-S-H fází v nukleovaných systémech. Při 1000 °C, kdy již dochází ke slinování systémů a tvorbě nových krystalických fází, dochází ke zvýšení pevnosti oproti hodnotám při 800 °C. Celkově se pevnost všech vzorků po 1000 °C pohybuje mezi 30 - 45 MPa, což je možno považovat za dobrou hodnotu a svědčí o dobré schopnosti alkalicky aktivovaných látek odolávat zvýšeným teplotám.



Obr. 46 Vzorek K117 a vzorky se všemi druhy nukleátorů po tepelném zpracování na 1000 °C.



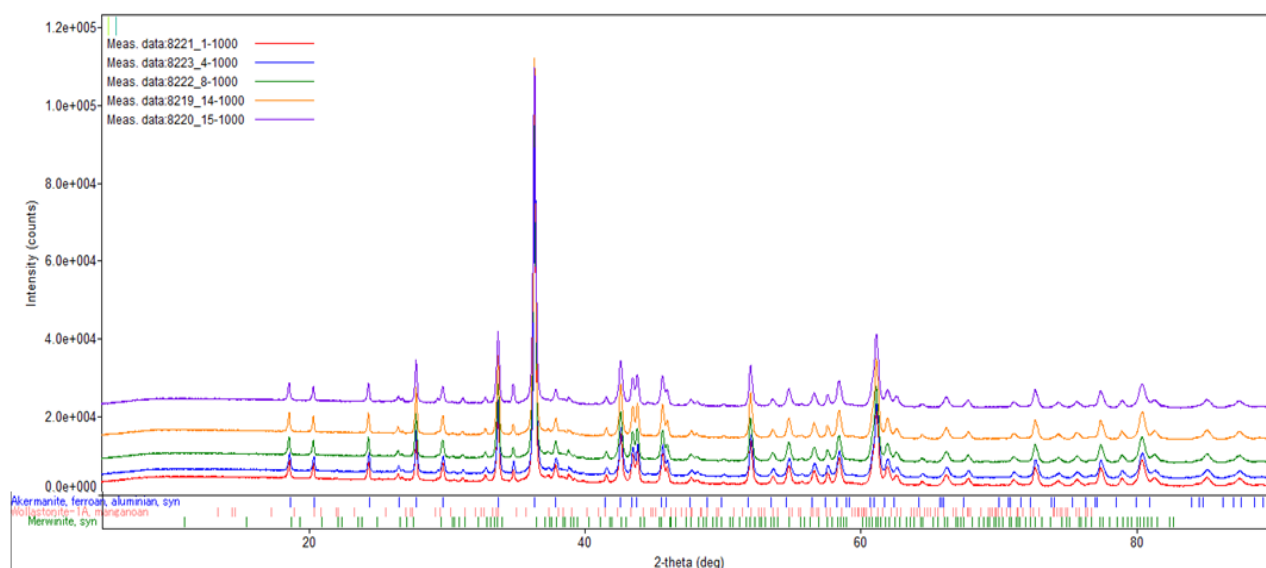
Obr. 47 Pevnost v tlaku vzorku K117 a všech vzorků s nukleátory.

Tabulka 17 Změny PTL s rostoucí teplotou.

označení vzorků	změna PTL (%)	změna PTL (%)	změna PTL (%)
	20-500°C	20-800°C	20-1000°C
K117	-22,00	-48,44	-19,78
K217	-32,49	-50,02	-36,35
K317	-36,40	-55,38	-38,47
K417	-32,16	-42,62	-42,69
K517	-30,44	-33,29	-19,81
K1517	-7,87	-7,38	-7,90
K617	-23,89	-46,73	-45,17
K717	-23,79	-56,60	-49,85
K817	-42,19	-59,92	-57,89
K917	-30,07	-45,64	-43,46
K1417	-38,21	-53,24	-44,13
K1617	-17,23	-57,01	-47,13
K1717	-20,94	-56,64	-44,06
K1817	-24,12	-55,06	-47,24
K1917	-5,84	-43,73	-42,42
K2017	-14,44	-55,32	-51,98
K2217	-17,95	-31,06	-27,02
K2317	-18,22	-42,34	-41,64
K2417	-25,23	-44,35	-39,00
K2517	-0,12	-28,03	-30,43
K2617	-10,00	-27,94	-10,16
K2717	194,59	411,53	787,57
K2817	-49,48	-65,09	-46,84
K2917	-27,84	-33,47	-25,40
K3017	-36,70	-43,71	-18,34
K3117	-46,39	7,76	22,51
Baucis	84,42	-49,44	-47,63
Mefisto	21,17	31,92	-64,65

Některé vybrané vzorky byly po zkoušce pevnosti v tlaku jemně rozemlety a podrobeny RTG difrakci, která měla prokázat tvorbu nových krystalických fází po tepelné expozici. Měření proběhlo na difraktometru Rigaku SmartLab na Institutu environmentálních technologií VŠB-TU Ostrava, geometrie goniometru – Bragg-Brentano theta-theta, kobaltová lampa. Změřené vzorky byly srovnány s databází referenčních difraktogramů vydanou ICDD (PDF-2). Jednalo se o vzorky K117, K417, K817, K1417 a K1517.

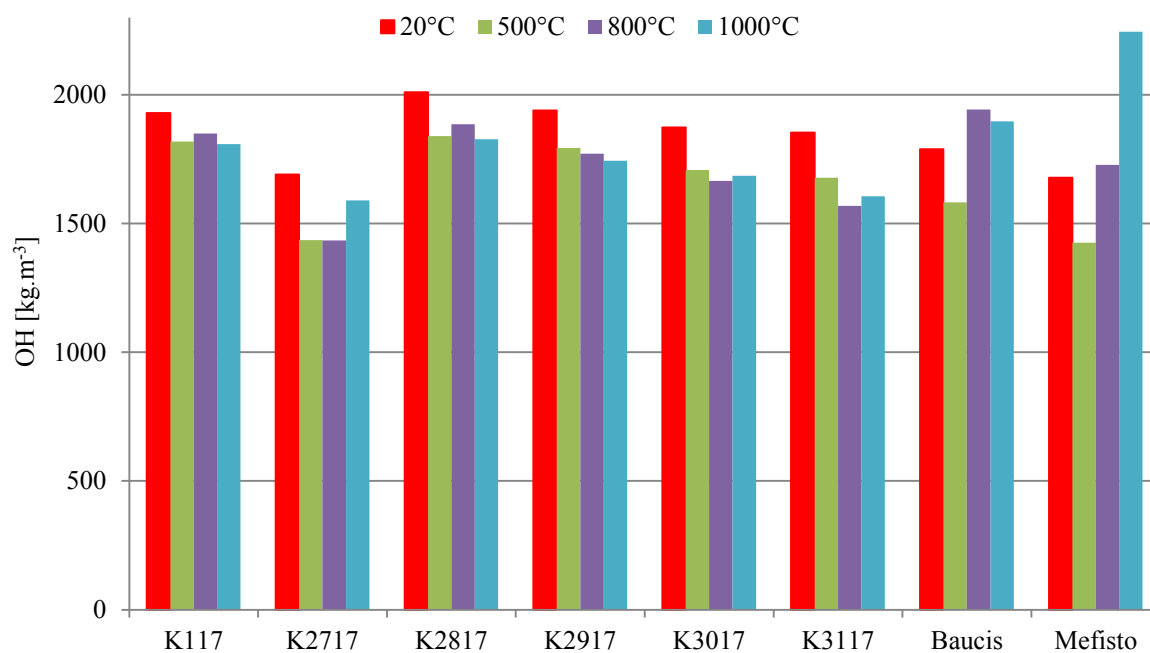
Měření prokázala existenci krystalických fází, které vznikly v důsledku tepelné expozice. Jednalo se o akermanit, wollastonit a merwininit. (obr. 48). Metodou XRD se nepodařilo prokázat vznik odlišných fází v důsledku působení nukleátorů na strukturu.



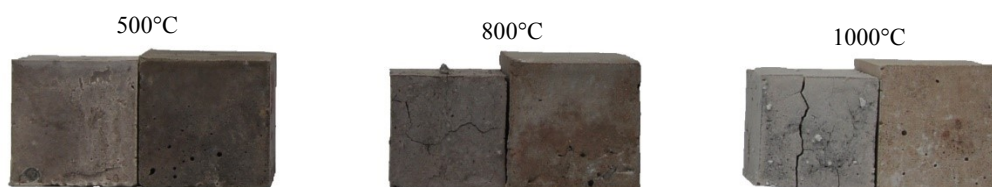
Obr. 48 Překryv difraktogramů vzorků s teplotou výpalu 1000°C v rozsahu 5-90° 2theta.

Tepelné expozici byly podrobeny také vzorky s příměsí popílku, kde se předpokládala tvorba geopolymerní struktury. V závislosti na proměnlivém surovinovém složení se dala očekávat tvorba odlišných hydratačních produktů. S rostoucím obsahem popílku ve vzorcích K2817 až K3117 se předpokládá zmenšující se množství tvorby C-S-H fází a postupně narůstání tvorby fází zeolitického, tedy geopolymerního, typu. Tyto struktury jsou velice stabilní a byl předpoklad, že s teplotou nebudou příliš měnit svou objemovou hmotnost, což se potvrdilo (obr. 49). Došlo pouze k mírnému snížení OH v souvislosti s dehydratací vzniklých fází.

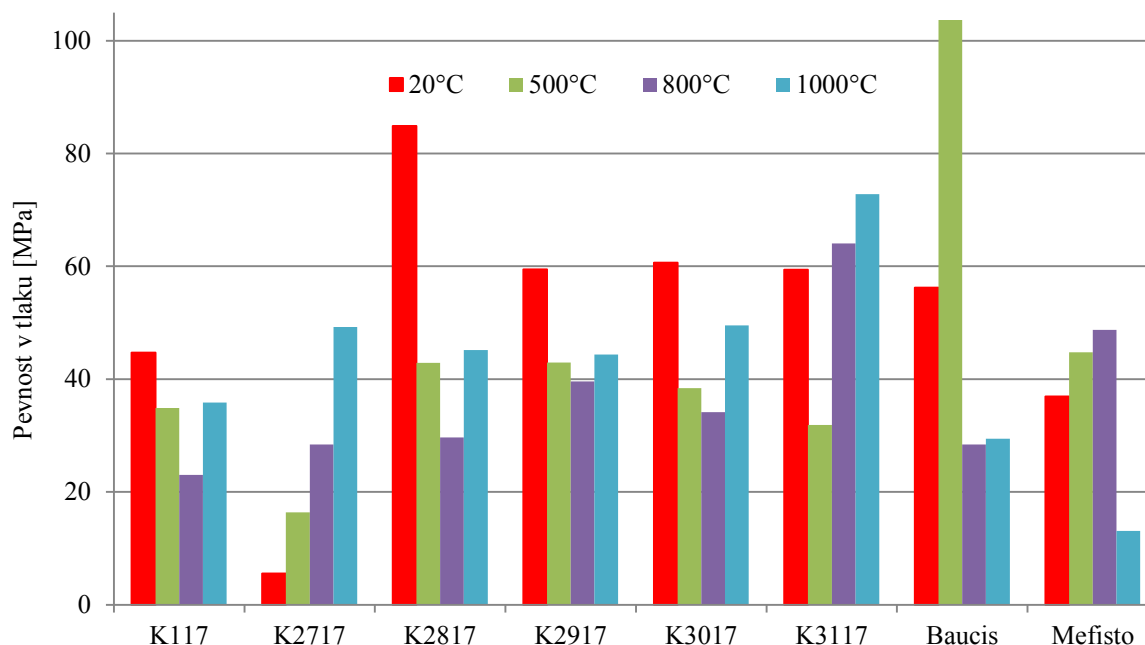
Jak již bylo v této práci uvedeno, vzorky K3017 a K3117 mají srovnatelné vlastnosti (hodnoty PTL a pH) s komerčním produktem Baucis. Měřením OH po tepelné expozici se prokázalo, že Baucis vykazuje při vyšších teplotách poměrně výrazné smrštění a s tím spojený nárůst OH a snížení hodnot PTL (obr. 49 a 51). Navíc po expozici na 1000 °C došlo k velmi výraznému rozrušení vzorku Baucis (obr. 50).



Obr. 49 OH referenčních vzorků a vzorku s přidavkem popílku jako přísady po tepelné expozici.



Obr. 50 Srovnání vzorků Baucis (vlevo z každé dvojice) a K3117 při všech teplotách tepelné expozice.

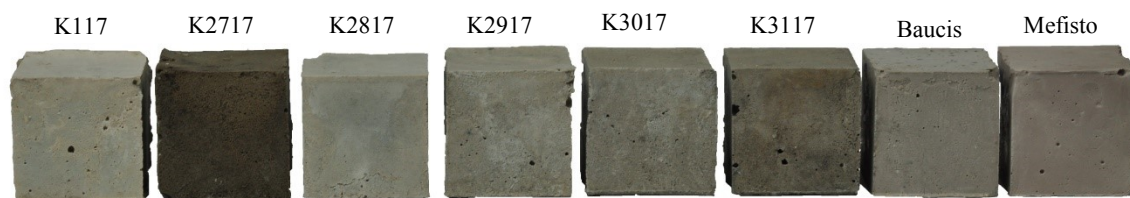


Obr. 51 PTL referenčních vzorků a vzorku s přidavkem popílku jako přísady po tepelné expozici.

Vývoj pevnosti souvisí u těchto vzorků se způsobem uspořádání nově vzniklých fází. Je zcela určitě závislý na druhu a tvorbě hydratačních produktů. Alkalickou aktivací GVS (K117) vznikají převážně C-S-H fáze, které mají lineární charakter a dávají systému požadovanou pevnost obdobně jako u portlandského cementu. Přidáním aktivní hlinité přísady do vzorků dochází k postupnému propojování křemičitých řetězců za vzniku nové trojrozměrné struktury zeolitického typu, která je tvořena křemičitými a hlinitými tetraedry (viz např. [107]). Tato struktura je stabilnější a vykazuje dobré mechanické vlastnosti. Toto tvrzení dokumentuje obrázek 51, kde lze vidět, že vzorky připravené s popílkem (K2917 až K3117), jako zdrojem aktivní hlinité složky, dosahují po tepelné expozici na 800 °C i 1000 °C podstatně vyšších hodnot pevnosti než vzorek K117.

U vzorku K2817, kde je přidavek popílku pouze 5 hm.%, došlo k podstatnému zvýšení počátečních hodnot pevnosti proti K117, ale vzhledem k malému množství aktivního hliníku zřejmě došlo pouze k omezené tvorbě geopolymerní struktury a v systému zůstaly jako dominantní fáze C-S-H. Proto lze sledovat podobný vývoj pevnosti u obou těchto vzorků s teplotou.

Schopnost těchto materiálů odolávat teplotní expozici je zdokumentována na obr. 52 a 53. Celkové vizuální srovnání dopadlo velmi dobře. Jak již bylo výše uvedeno, jediný vzorek, který vykázal trhliny a poškození, byl Baucis při expozici na 1000 °C po dobu 3 hodin. Na obrázcích je také vidět poměrně velké smrštění obou komerčně vyráběných produktů v porovnání se vzorky s popínkem.



Obr. 52 Referenční vzorky a vzorky s přídavkem popínku jako přísady po sušení na 110 °C.



Obr. 53 Referenční vzorky a vzorky s přídavkem popínku jako přísady po tepelné expozici na 1000 °C.

8 SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

Pro přípravu nových kompozitních materiálů se jeví velmi vhodné využití latentně hydraulických látek. Patří sem především granulovaná vysokopecní struska a elektrárenský popílek. Využitím těchto sekundárních odpadních materiálů se snižuje ekologická zátěž, ale také se šetří ekonomické náklady. Dá se konstatovat, že se v těchto materiálech skrývá významný potenciál pro rozvoj dalších stavebních materiálů a hmot.

Hlavní náplní disertační práce je posouzení funkčních vlastností fázového složení alkalicky aktivovaných LHL v závislosti na přídávku nukleátorů a přídávku příměsí podporujících tvorbu geopolymerní struktury. Cílem je získat materiály vysokých pevností použitím běžně dostupných a ekonomicky nenáročných surovin.

Základní použitou surovinou v této práci byla granulovaná vysokopecní struska. Jedná se o druhotnou surovinu, která je pro své stabilní chemické složení a vysoce amorfni charakter hojně využívaná pro přípravu pojivových systémů, včetně alkalicky aktivovaných. RTG difrakce použité GVS prokázala její amorfni charakter a také přítomnost zbytků krystalického podílů ve formě minerálů merwinitu a akermanitu a podílu kalcitu.

Tvorba hydratačních produktů při alkalické aktivaci LHL závisí na druhu a množství aktivátoru. Jako nejvhodnější aktivátory se jeví koloidní roztoky křemičitanů. Proto byl v této práci zvolen jako alkalický aktivátor roztok vodního skla, upraveného pomocí hydroxidu sodného na hodnotu silikátového modulu $M_S = 2,0$.

Jako nukleátory byly zvoleny laboratorně připravený C-S-H koloidní roztok a pórobeton (šedý a bílý), vnášející do systému zárodky hydratačních produktů. Rozdíl mezi oběma nukleátory, kromě chemického složení, byl ve velikosti částic, pórobeton byl semlet na velikost v řádech μm a koloidní roztok měl zajistit vnesení částic menších, ideálně v řádu nanometrů.

Jako příměs, která měla zajistit vnesení podílu aktivního Al_2O_3 pro podpoření tvorby geopolymerní struktury, byl použit elektrárenský popílek vzniklý v tepelné elektrárně při spalování uhlí. Jedná se o velkoobjemovou druhotnou surovinu, která vykazuje latentně hydraulické vlastnosti a je tedy vhodná pro alkalicky aktivované produkty. Pro účely této práce byl semlet v poloprovozním bubnovém mlýnu na měrný povrch $623 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Blain).

Referenčními materiály použitými v této práci byly vzorky vyrobené pouze z GVS, vodního skla a destilované vody, dále popílku a vodního skla a komerčně vyráběné suroviny s označením Mefisto L05 a Baucis LNa. Poslední dva jmenované jsou produkty na bázi metakaolínu a pocházejí z produkce firmy České lupkové závody, a.s.

Bylo připraveno několik typů vzorků o rozměrech $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$, které se navzájem lišily použitým druhem nukleátorů a jeho koncentrací a použitou příměsí. Do všech směsí se vmíchal alkalický aktivátor (vodní sklo) a destilovaná voda. Vzorky byly uloženy do hydratačních boxů, kde byly uchovány až do doby těsně před provedením příslušných zkoušek.

Základními vlastnostmi hmot, které byly hodnoceny, byla objemová hmotnost (OH) a pevnost v tlaku (PTL) a to v intervalech 2, 7, 28 a 40 dnů hydratace ve vlhkém prostředí. Před stanovením PTL byly vzorky zváženy a změřeny digitálním měřidlem. Z takto získaných hodnot se vypočítaly objemové hmotnosti. Objemové hmotnosti všech vzorků s nukleátory, tj. vzorky s oběma druhy pórobetonu i s rozdílným stářím C-S-H koloidního roztoku, se s malými výkyvy zvyšují do 7 dne hydratace. Poté už se téměř nemění nebo velmi mírně vzrůstají. To by mohlo souviset s průběhem tvorby nových hydratovaných fází. Objemové hmotnosti vzorků s popínkem, kde se předpokládala tvorba geopolymerní struktury, vykazují v průběhu hydratace stabilní hodnoty.

Na změřených a zvážených vzorcích byla provedena zkouška pevnosti v tlaku. Vliv nukleátorů na vývoj pevností alkalicky aktivovaných materiálů je patrný již po dvou dnech hydratace (obr. 15 – 18). Nejvýraznější jsou ale rozdíly po 7 dnech hydratace u všech použitých nukleátorů, přičemž nejvíce patrné rozdíly v hodnotách PTL jsou při použití 7 denních C-S-H koloidních částic. Dosažené hodnoty pevnosti po sedmi dnech hydratace jsou na úrovni 80 MPa, přičemž referenční vzorek K117 dosáhl pouze pevnosti 45 MPa. Po 28, resp. 40 dnech hydratace se rozdíly ztrácejí.

Použití popínku jako přísady má opět za následek zvýšení pevnosti po 7 dnech hydratace oproti vzorku připraveného ze samotné GVS (vzorek K117). Pevnost vzorků připraveného ze samotného popínku (K2717) je velmi nízká. Z hlediska dosažených pevností se jeví jako nejlepší přídavek 5 hm.% popínku do GVS. Tento vzorek (K2817) dosáhl po 28 dnech hydratace téměř 100 MPa a po 40 dnech hydratace hodnoty 137 MPa. Komerčně vyráběný Baucis dosáhl podobných hodnot pevností jako vzorky K3017 (30 hm.% popínku) a K3117 (45 hm.% popínku) a lze tedy usuzovat na podobný vývoj struktury.

Jako základní metody hodnocení struktury byly nejprve zvoleny skenovací elektronová mikroskopie (SEM), RTG difrakční analýza, diferenční termická analýza (DTA), termogravimetrická analýza (TG). Tyto byly provedeny pouze pro vybrané vzorky s nukleátory. Prokázalo se, že tyto metody neumožňují identifikaci rozdílů ve fázovém složení při změnách surovinové základny a tedy ovlivňování vlastností připravovaných hmot. Popsané metody tak pouze potvrdily převážně amorfni charakter vzorků.

Vzhledem k tomu, že se pomocí výše popsaných metod nepodařilo prokázat účinek nukleátorů na průběh hydratačních pochodů, které souvisí s nově vznikající mikrostrukturou, byly navrženy nové metody pro sledování těchto dějů. Zároveň byly těmto metodám podrobeny i vzorky s příměsí popínku, tedy vzorky, kde se předpokládal vznik geopolymerních struktur. U těchto vzorků byly v termínu po 7 dnech hydratace provedeny následující analýzy: rtuťová porozimetrie (nebyla provedena pro vzorky s příměsí popínku), měření pH, izotermická kalorimetrie a termická stabilita.

Výsledky rtuťové porozimetrie přinesly velmi dobrou představu o možnosti hodnocení struktury hmot ovlivněných přídavkem nukleátorů. Nejvýraznější jsou rozdíly v hodnotách celkové pórovitosti. Referenční vzorek K117 má hodnotu celkové pórovitosti 15,93 %, u všech ostatních vzorků s nukleátory, ať už C-S-H nebo pórobeton (šedý), je celková pórovitost nižší. Při použití 7 denních C-S-H fází jako nukleátoru, dokonce výrazně nižší (rozsah 3,94 – 9,82 %). Tento výsledek dokumentuje předpoklad, že struktura, která se

vytváří pomocí nukleátorů, je více a rychleji zaplněna hydratačními produkty a tedy hutnější. To koresponduje se zvýšením 7 denní pevnosti. Ze záznamů měření bylo dále vyhodnoceno množství objemu pórů ve zvolených intervalech velikostí pórů, tedy intervalů $10 \sim 100 \mu\text{m}$, $1 \sim 100 \mu\text{m}$ a $0,1 \sim 100 \mu\text{m}$. Největší rozdíl lze vidět u nejmenších pórů, při použití 7 denních C-S-H fází, který činí až 75 % objemu pórů oproti referenčnímu vzorku K117.

Hodnota pH byla měřena u všech hydratovaných vzorků s přidavkem nukleátorů, vždy po 2, 7, 28 a 40 dnech hydratace. Vzhledem k předchozím výsledkům pevností a rtuťové porozimetrie se hlavní část hodnocení zaměřila na pH po 7 dnech hydratace. Směsi pro měření byly připraveny ze semletých hydratovaných vzorků. Z tohoto podílu se přesně navážilo 0,5000 g a zalilo se 100 ml destilované vody do připraveného potravinářského kelímku (bez výluhu). Vznikající produkty jsou ve vodě téměř nerozpustné, hodnota pH se tedy ustálí v rovnovážném stavu, tedy v čase, kdy se proces tvorby hydratačních produktů ukončí. Měření hodnot pH tedy probíhalo až do ustavení dynamické rovnováhy.

Výsledky měření pH potvrdily teoretický předpoklad u všech použitých nukleátorů. Nejzřetelněji jsou ale tyto výsledky pozorovatelné u 7 denního C-S-H koloidního roztoku jako nukleátoru (obr. 23). Je zde patrné, že hodnoty pH vzorku K117 klesají pozvolna a je tedy předpoklad, že obsahují méně C-S-H fází, které by na svém povrchu absorbovaly ionty Na^+ . V porovnání s tímto hodnoty pH ostatních vzorků obsahující nukleátor, klesají rychle. Přibližně kolem 40 dne hydratace u nich dochází k ustavení dynamické rovnováhy ($\text{pH} = 9$) mezi zadrženými a zpětně uvolněnými alkáliemi. Metoda měření pH tedy potvrdila výsledky dosažené v předchozích měřeních. Její hodnoty korespondují se zjištěnými výsledky pevností v tlaku a rtuťové porozimetrie.

Měření hodnot pH proběhlo také pro vzorky s přísadou popílku. Výsledky měření dokumentuje obr. 27. Referenční vzorek K117, kde je možnost tvorby geopolymerní struktury omezena a vytváří se především C-S-H fáze, vykazuje jen pozvolný pokles hodnot pH. Ostatní vzorky s přidavkem popílků v různých hmotnostních procentech (K2817 až K3117) vykazují rychlejší poklesy hodnot pH a poklesy hodnot souhlasí s přidaným množstvím přísady. Referenční vzorek K2717 a Mefisto vykazují naopak velmi strmý pokles hodnot pH. Je to způsobeno tvorbou S-A-H fází, které v těchto produktech vznikají v důsledku nedostatku CaO. Komerčně vyráběný Baucis má pokles hodnot pH obdobný materiálům K3017 a K3117 a lze tedy předpokládat podobnou tvorbu struktury a tím i možnost obdobných vlastností konečných produktů.

Další použitou metodou pro hodnocení nově vznikající struktury alkalicky aktivovaných látek byla izotermická kalorimetrie. Vzorky pro kalorimetrické měření měly stejné složení jako vzorky pro výrobu pevných těles, tzn., že vznikly smísením pevných složek, nukleátorů nebo přísad, vodního skla a vody. Bylo pouze zdvojnásobeno množství záměsové vody, aby došlo k dokonalému promísení surovinových složek. Měření hydratačního tepla probíhalo po dobu minimálně 7 dnů. Předpoklad, že by se mohlo množství hydratačního tepla lišit v důsledku rychlejší tvorby nové struktury ovlivněné nukleátory, se však nepotvrdil. Hydratační tepla všech vzorků s nukleátory byla velmi podobná a po sedmi dnech hydratace se pohybují na úrovni okolo $150 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Měření pomocí izotermické kalorimetrie proběhlo také u vzorků s přísadou popílku. Nejzajímavější část vývinu hydratačního tepla se odehrává v prvních asi 4 hodinách hydratace. Je zde jasně vidět, že popílek nepřispívá k vývoji hydratačního tepla na rozdíl od GVS. Se zvyšujícím se množstvím popílku ve vzorcích dochází k pozvolnějšímu náběhu hydratačního tepla. Zajímavé je také srovnání vzorku K3117 a Baucisu, které doposud vykazovaly podobné vlastnosti (PTL a pH). Jejich hydratační tepla se podstatně liší, celkové hydratační teplo K3117 je po dvou dnech hydratace o polovinu nižší a po 7 dnech hydratace je nižší asi o 40 %.

Poslední použitou metodou byla termická stabilita. Cílem této metody bylo sledování změn OH a PTL v závislosti na tepelném zpracování vzorků lišících se použitým nukleátorem a přidavkem popílku. Jako vhodné teploty byly, na základě literatury, vybrány teploty 500, 800 a 1000 °C.

U vzorků s nukleátory, kde byl předpoklad, že je složení hydratovaného systému tvořeno převážně C-S-H fázemi, se očekával větší propad hodnot OH při nižších teplotách v důsledku dehydratace C-S-H fází než u referenční K117. Tento předpoklad se vyplnil, změna objemové hmotnosti vzorku K117 je nejmenší, všechny vzorky s nukleátory mají objemovou změnu vyšší, některé dokonce až dvojnásobně. Změna objemové hmotnosti při tepelné expozici se také projevila na mechanických vlastnostech. Při 800 °C došlo k poklesu pevnosti oproti hodnotám při nižších teplotách. U vzorků s nukleátory C-S-H fázemi (obojího typu) je tento pokles pevnosti velmi výrazný, což opět může být nepřímý důkaz existence většího množství C-S-H fází v nukleovaných systémech.

Další posuzovanou vlastností byla schopnost alkalicky aktivovaných látek odolávat působení vysokých teplot. Všechny sledované vzorky s nukleátory vydržely teplotní expozici na 1000 °C, aniž by se na nich projevil vizuálně pozorovatelné trhliny či výraznější poškození a jejich pevnost se pohybovala na úrovni 30 – 45 MPa.

Některé vybrané vzorky byly po zkoušce pevnosti v tlaku jemně rozemlety a podrobeny RTG difrakci, která měla prokázat tvorbu nových krystalických fází po tepelné expozici. Měření prokázala existenci krystalických fází vzniklých v důsledku tepelné expozice. Jednalo se o akermanit, wollastonit a merwininit.

Tepelné expozici byly podrobeny také vzorky s příměsí popílku, kde se předpokládala tvorba odlišné struktury než u vzorků s nukleátory. Byl předpoklad, že s teplotou nebudou příliš měnit svou objemovou hmotnost, což se potvrdilo. Došlo pouze k mírnému snížení OH v souvislosti s dehydratací vzniklých fází. Také hodnoty pevnosti v tlaku po tepelné expozici jsou vyšší než u referenčního vzorku K117.

Vzorky K3017 a K3117 měly srovnatelné vlastnosti s komerčním produktem Baucis. Jedná se především o hodnoty PTL a pH. Měřením OH po tepelné expozici se prokázalo, že Baucis vykazuje při vyšších teplotách poměrně výrazné smrštění a s tím spojený nárůst OH a snížení hodnot PTL. Navíc po expozici na 1000 °C došlo k velmi výraznému rozrušení vzorku Baucis.

Na základě dosažených výsledků lze vyslovit tyto závěry:

1. GVS je vhodnou surovinou pro přípravu alkalicky aktivovaných látek. Je možno z ní připravit bezcementové pojivo pomocí alkalické aktivace přídavkem aktivátoru (vodní sklo).
2. C-S-H koloidní částice i pórobeton splnily úlohu nukleátorů v alkalicky aktivovaných systémech. Jako nejvhodnější, z hlediska dosažených vlastností, se jeví použití nukleátoru C-S-H fáze (stáří nukleí 7 dní). Materiály připravené pomocí tohoto nukleátoru vykázaly nejrychlejší nárůst 7 denních pevnosti v tlaku.
3. Použití popílku v alkalicky aktivovaných systémech prokázalo odlišné vlastnosti oproti systémům bez popílku. Lze tedy usuzovat na tvorbu jiné konečné struktury. Použití popílku sice snížilo pevnosti materiálů za normální teploty, ale po tepelné expozici se mechanické vlastnosti těchto produktů naopak zvýšily.
4. V disertační práci byly použity jako referenční vzorky komerčně vyráběné materiály. Měření prokázala, že vzorky K3017 (30 hm% popílku) a K3117 (45 hm.% popílku) připravené v rámci této práce, vykazují obdobné vlastnosti jako produkt Baucis LNa. Jedná se především o PTL a pH. Liší se v množství uvolněného hydratačního tepla a především v odolnosti vůči tepelné expozici, kde vzorky připravené v rámci této práce dopadly lépe a i po expozici na 1000 °C nevykazovaly žádné poškození.
5. V disertační práci se studovaly možnosti identifikace a popisu změn hydratačních dějů. Nejprve byly provedeny analýzy pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), RTG difrakční analýzy, diferenční termické analýzy (DTA), termogravimetrické analýzy (TG). Popsané metody však pouze potvrdily převážně amorfni charakter vzorků a neumožnily identifikaci rozdílů ve fázovém složení.
6. Dobré výsledky o možnosti hodnocení struktury vzniklé pomocí nukleátorů přinesla rtuťová porozimetrie. Prokázalo se, že celková pórovitost struktury vytvořené účinkem nukleátorů je nižší než u referenčního vzorku připraveného pouze z GVS bez nukleátorů (K117). Při použití 7 denních C-S-H fází jako nukleátoru, dokonce výrazně nižší (rozsah 3,94 – 9,82 %).
7. Další metodou, která přinesla velmi dobré výsledky možnosti hodnocení struktury, je měření pH. Výsledky měření pH korespondují se zjištěnými výsledky pevnosti v tlaku a rtuťové porozimetrie. Změnu hodnot pH suspenzí je tedy možno považovat za nepřímou metodu, pomocí které lze sledovat kvantitativně i kvalitativně průběh hydratace alkalicky aktivovaných systémů.
8. Při izotermické kalorimetrii se u vzorků s nukleátory nepodařilo prokázat vliv nukleátorů na tvorbu struktury, ale je to metoda vhodná pro posouzení množství hydratačního tepla vzniklého u vzorků s odlišným fázovým složením.
9. Termická stabilita přinesla rovněž nepřímý důkaz ovlivnění struktury pomocí nukleátorů nebo přísady. Navíc prokázala schopnost alkalicky aktivovaných látek odolávat působení teplot až do 1000 °C.

10. Výsledky práce přinášejí alternativy sestavení systémů pro alkalickou aktivaci podle požadavků na funkční vlastnosti produktů.
11. Za významný výsledek této práce lze pokládat zjištění, že techniky sledování změny pH a rtuťové porozimetrie lze považovat za nepřímé metody pro sledování fázového vývoje alkalicky aktivovaných systémů.

9 LITERATURA

- [1] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. SNTL, Praha, 1981.
- [2] ODLER, Ivan. *Special Inorganic Cements*. Routledgemot E F & N Spon, 2002, ISBN-0-419-22790-3.
- [3] BRANDŠTETR, Jiří, aj. Geopolymery, geopolymerní cementy a betony. *Silika* 15, 2005, č. 7/8, 208-211.
- [4] BRANDŠTETR, Jiří. Struskoalkalické betony. *Stavivo*, 1984, **3**, 110-114.
- [5] XU, Huan, Van DEVENTER, Jannie.S.J. The Geopolymerization of alumino-silicate minerale, *Int. J. Miner. Process.*, 2000, **59**(3), 247-266.
- [6] TALLING, B., BRANDŠTETR, Jiří. *Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes*, Trondheim, 1989, 1520-1545.
- [7] PROVIS, John L., VAN DEVENTER, Jannie S. J. *Alkali Activated Materials*. Springer, London, 2014. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [8] BRANDŠTETR, Jiří, MELUZÍN, Otakar. Příprava a některé vlastnosti struskoalkalických betonů. *Stavivo*, 1986, **5**, 182-188.
- [9] PURDON, A. O. The Action of Alkalis on Blast-Furnace Slag. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1940, **59**, 191-202.
- [10] TOMKOVÁ, Václava. Alkali Activion of Metallurgical Slag and Fly Ashes. *Proc. 1-st Meeting on Chemistry and Life*, Brno, 1999, 72-77. ISBN 80-214-1371-9.
- [11] HEWLETT, Peter C. *Lea's chemistry of cement and concrete*. Elsevier, 2003. ISBN: 978-0-7506-6256-7.
- [12] HANZLÍČEK, Tomáš, STEINEROVÁ-VONDRÁKOVÁ, Michaela. Investigation of dissolution of Aluminosilicates in Aqueous Alkaline Solution under Laboratory Conditions. *Ceramics-Silikáty*, 2002, **46**(3), 97-103.
- [13] DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer Chemistry and Properties. *Geopolymer'88*, 1988, **1**, 25-48.
- [14] DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymers - Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Thermal Analysis* 1991, **37**, 1633-1656.
- [15] DAVIDOVITS, Joseph. Properties of Geopolymer Cements. *Proc, 1st Intern. Confer. on Alkaline Cements and Concretes*. Kijev, 1994, 131-149.
- [16] VAN DEVENTER, Jannie S. J. The Conversion of Mineral Waste to Modern Materials Using Geopolymerisation. *MINPREX 2000*, Melbourne, 2000, 33 - 41.
- [17] LEE, W. K. W., VAN DEVENTER, Jannie S. J.: Effects on anions on the formativ of alumosilicates gel in geopolymers. *Industr. And Engin. Chemistry Research* 2002, **41**, 4550-4558.
- [18] GLUCHOVSKIJ V. D. "Gruntosilikaty" Gosstrojizdat Kyjev 1959, patent USSR 245 627 (1967), patent USSR 449894 (patentová přihláška 1958, vyplněna 1974!).
- [19] ŠKVÁRA, František. Alkali Activated materials or Geopolymers. *Ceramics-Silikáty*, 2007, **51**(3), 173-177.

- [20] BARBOSA, V.F.F., MacKENZIE, K., THAUMATURO, C. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymer. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, **2**, 309-317.
- [21] BRANDŠTETR, Jiří, KRIVENKO Pavel. Alkalické cementy a betony, *Silika*, 2000, **10**, 26-28.
- [22] SHI, Caijun, KRIVENKO, P.V., ROY, D. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. Taylor&Francis. ISBN 10: 0-415-70004-3.
- [23] SHI, Caijun. On the state and role of alkalis during the activation of alkali-activated slag cement. *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*, Durban, 2003, 2097 – 2105.
- [24] Sborník abstraktů přednášek všesvaz. Konference: *Šlakošćeločnyje cementy, betony i konstrukciji*. Kyjev, 1979.
- [25] BÍLEK, Vlastimil. Preparation and stability of Alkali Activated Materials from slags and fly-ashes. *CIMTEC 2010 – 12 th International Ceramic Congress & 5 th Forum on New Materials*, Montecatini Terme, Italy, 2010, 6-9.
- [26] SCHULZE, W. TISCHER, W., ETTTEL, W., LACH, V. *Necementové malty a betony*. Praha, STNL, 1990. 271 s. ISBN 80-03-00188-9.
- [27] GLUCHOVSKIJ V. D. a kol. *Šlakošćeločnyje betony*. Višša škola, Kyjev. 1984.
- [28] KRIVENKO, P. V. Status and prospects of research and application of alkali activated materials. *CIMTEC 2010 – 12 th International Ceramic Congress & 5 th Forum on New Materials*, Montecatini Terme, Italy, 2010.
- [29] BUCHWALD, A. ASCEM® cement – a contribution towards conserving primary resources and reducing the output of CO₂. *Cem. Int.* **10**(5), 2012, 86-97.
- [30] WIMPENNY, D., DUXSON, P., COOPER, T., PROVIS, John L., ZEUSCHNER, R. Fibre reinforced geopolymer concrete products for underground infrastructure. *Concrete 2011*, Australia. CD-ROM proceedings.
- [31] VicRoads: VicRoads Standard Specifications. Section 703 – General Concrete Paving, Melbourne, 2010.
- [32] VicRoads: VicRoads Standard Specifications. Section 620 – Precast Concrete Units, Melbourne, 2009.
- [33] <http://www.cluz.cz/cz/geopolymer-obecne-informace>
- [34] VAN DEVENTER, Jannie S. J., PROVIS, John L., DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. *Miner. Eng.* **29**, Netherlands, 2012, 89 – 104.
- [35] VAN DEVENTER, Jannie S. J., BRICE, D. G., BERNAL, S. A., PROVIS, John L. Development, standardization and applications of alkali-activated concretes. ASTM Symposium on Geopolymers, Australia, 2011. CD-ROM proceedings.
- [36] JIRÁSEK, Jakub, VAVRO, Martin. *Nerostné suroviny a jejich využití* [online]. Dostupné na WWW: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/index.html>>.

- [37] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. Vitium, Brno, 2000. ISBN 80-214-1647-5.
- [38] <[http://lafarge.cz/wps/portal/cz/2_2_4-Slovník Látky s latentně hydraulickými nebo pucolánovými vlastnostmi](http://lafarge.cz/wps/portal/cz/2_2_4-Slovník%20Látky%20s%20latentně%20hydraulickými%20nebo%20purolánovými%20vlastnostmi)>.
- [39] <<http://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/pucolan>>.
- [40] ROVNANÍKOVÁ, Pavla. *Materiály historických omítek* [online]. Dostupné na WWW: <<http://www.studioaxis.cz/images/pamatky/rovnanikovapavla.doc>>.
- [41] BÁRTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha, 1961, nakladatelství ČSAV.
- [42] BUCHWALD, A., DOBROVSKI, K., WEIL, M. Evaluation of Primary and Secondary Materials under Technical, Ecological and Economic Aspects for the Use as Raw Materials in Geopolymeric Binders. *Non-Traditional Cement and Concrete*. Brno, 2005, 32-40. ISBN 80-214-2853-8.
- [43] SABIR, B.B., WILD, S., BAI, J. Metakaolin and Calcined Clays as Pozzolans for Concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*. 2001, **23**, 441-454.
- [44] HORVÁTH, I. Zeolity – perspektivní hlinito-křemičité suroviny. *Vesmír* **4**, 1988, 204-207
- [45] TOWLER, M. R., STANTON, K. T., MOONEY, P., HILL, R. G., MORENO, N., QUEROL, X. Modelling of the glass phase in fly ashes using network connectivity theory. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002, **77**, 240-245.
- [46] HARDJITO, D., WALLAH, S. E. Properties of Geopolymer Concrete with Fly Ash and Source Material. Effect of Mixture Composition. *Internat. Confer. on Cement Advan. in Concr. Techn.* Las Vegas, 2004.
- [47] O'CONNOR, Leo. *Zeolites: Industry Trend and Worldwide Markets to 2010*. Willey, 2000. ISBN 0-47-141070-5
- [48] BRANDŠTETR, Jiří, HLAVICA, J. Zeolity v maltách a betonech. *Materiály pro stavbu* 2000, **10**(1), 26-28.
- [49] VÁVRA, Václav, LOSOS, Zdeněk. *Mineralogie*. Brno, 2006. Dostupné z: <http://mineralogie.sci.muni.cz/index.htm>
- [50] KURDOWSKI, Wiesław. *Chemia cementu*. Warszawa, 1991. Wydawnictwo naukowe PWN.
- [51] DEEM, M. W., POPHALE, R., CHEESEMAN, P. A., EARL, D. J. Computational Discovery of New Zeolite-Like Materials, *Journal of Physical Chemistry* **113**, 2009, 21353-21360.
- [52] ELEKOVÁ, Hana., aj. Možnosti využití druhotných surovin z hutnictví železa a energetiky. In Sborník Odpadové fórum: 21. – 23. 4. 2010, Kouty nad Desnou. Dostupné na WWW: <<http://odpadoveforum.cz/OF2010/dokumenty/prispevky/033.pdf>>.
- [53] Vysokopecní granulovaná struska. Dostupné na WWW: <<http://waste.fce.vutbr.cz/Odpad/struska.html>>.

- [54] WANG, S.D., SCRIVENER, K.L., PRATT, P.L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem. Concr. Res.* 1994, **24**(6), 1033-1043.
- [55] ESCALANTE-GARCIA, J., FUENTES, A.F., GOROKHOVSKY, A., FRAIRE-LUNA, P.E., MENDOZA-SUAREZ, G. Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003, **86**(12), 1389-1394.
- [56] GLUCHOVSKIJ V. D. High Strength Slag Alkaline Cements. Com. of the 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. **3**, 164.
- [57] WANG, S.D., PU, X.C., SCRIVENER, K.L., PRATT, P.L. Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. *Adv. Cem. Res.* 1995, **7**(27), 93-102.
- [58] FERNANDÉZ-JIMÉNEZ, A., PUERTAS, F., SOBRADOS, I., SANZ, J. Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: influence of the type of alkaline activator. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003, **86**(8), 1389-1394.
- [59] PUERTAS, F., PALACIOS, M., MANZANO, H., DOLADO, J.S., RICO, A., RODRÍGUEZ, J. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011, **31**(12), 2043-2056.
- [60] MYERS, R.J., BERNAL, S.A., SAN NICOLAS, R., PROVIS, J.L. Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross linked substituted tobermorite model. *Langmuir* 2013, **29**(17), 5294-5306.
- [61] DOUGLAS, E., BRANDSTETTER, J. A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag. *Cem. Concr. Res.* 1990, **20**(5), 746-756.
- [62] BEN HAHHA, M., LOTHENBACH, B., LE SAOUT, G., WINNEFELD, F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag – part I: effect of MgO. *Cem. Concr. Res.* 2011, **41**(9), 955-963.
- [63] BEN HAHHA, M., LOTHENBACH, B., LE SAOUT, G., WINNEFELD, F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag – part II: effect of Al₂O₃. *Cem. Concr. Res.* 2012, **42**(1), 74-83.
- [64] CHROMKOVÁ, I., LEBER, P., LEDEROVÁ, J., SUCHARDOVÁ, M., SVOBODA, M., VESELÁ, P., ZAVŘEL, L. O možnostech využití fluidních a klasických popílků ve stavebnictví ČR. Sborník: *Možnosti zpracování odpadů po důlní a metalurgické činnosti*. VŠB-TU Ostrava, 2005, 73–77. ISBN 80-248-0949.
- [65] MARŠÁLKOVÁ, Eliška, MALÁ, Jitka. Vliv solidifikace na vyluhovatelnost těžkých kovů z popílků a ekotoxicitu výluhů. *Chem. Listy*, 2009, **103**, 595-598.
- [66] SEVERA, Tomáš, FRÁNA, Jiří. *Rekultivace a využití elektrárenských popílků*. Dostupné na WWW: <<http://www.sevi.wz.cz/PUPN/popilek.pdf>>.
- [67] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. VUT Brno, 1993. ISBN 80-214-0509-0
- [68] BRANDŠTETTER, Jiří. Nová druhotná surovina. *Stavební materiály* **13**, 1998.
- [69] BRANDŠTETTER Jiří. Energetická a ekonomická bilance struskoalkalických betonů. *Stavivo* **67**(6), 1989.

- [70] BRANDŠTETR Jiří. Některé netradiční způsoby využití strusek hutní výroby při výstavbě komunikací. *1. mezinárodní konference: Využití ocelářenských a vysokopevných strusek*. Třinec, 1995.
- [71] PROVIS, John L., VAN DEVENTER, Jannie S. J. *Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications*. Woodhead Publishing, Cornwall, 2009. ISBN 978-1-84569-449-4
- [72] DUXON, Peter, PROVIS, John L. Designing Precursors for Geopolymer Cements. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008, **91**(12), 3864-3869.
- [73] ROY, A., SCHILLING, P. J., EATON, H. C. Alkali Activated Class C Fly Ash Cement. U.S. Patent 5,565,028, 1996.
- [74] DAY, Ken W. *Concrete Mix Design, Quality Control and Specification*. Taylor&Francis, 2006. ISBN-13: 978-3527319978.
- [75] BROUWERS, H. J. H., EIJK, R. J. Fly Ash Reactivity: Extension and Application of a Shrinking Core Model and Thermodynamic Approach. *J. Mater. Sci.* 2002, **37**(10), 2129 – 2141.
- [76] McCARTHY, Gregory J., BERRY, Edwin E. *Fly Ash and Coal Conversion By-Products: Characterization, Utilization, and Disposal IV*. Materials Research Society, 1988. ISBN-13: 978-0931837814.
- [77] SHI, Caijun, DAY, R. L. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cem. Concr. Res.* 1995, **25**(6), 1333–1346.
- [78] SHI, Caijun, DAY, R. L. Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements. *Cem. Concr. Res.* 1996, **26**(3), 439–447.
- [79] FERNANDÉZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, J. G., PUERTAS, F. Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behaviour. *Cem. Concr. Res.* 1999, **29**, 1313–1321.
- [80] TOMKOVÁ, Václava, SAHU, S., MAJLING, Ján, TOMKO, Miroslav. Alkali Activation of Granulated Blast Furnace Slag. *Ceramics-Silikáty* 1993, **37**, 61–65.
- [81] SCHILLING, P. J., BUTLER, L. G., ROY, A., EATON, H. C. ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR of NaOH-activated blast-furnace slag. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, **77**(9), 2363–2368.
- [82] RICHARDSON, I. G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cem. Concr. Res.* 1999, **29**, 1131–1147.
- [83] POWERS, T. C. Structure and physical properties of hardened portland cement paste. *J. Amer. Ceramic Soc.* 1958, **41**, 1-6.
- [84] ROVNANÍK, Pavel, ROVNANÍKOVÁ, Pavla, BAYER, Patrik. Vlastnosti bezslíkových kompozitů po vysokoteplotním namáhání. Dostupné na <http://fast10.vsb.cz/science/seminar2007/pics/23.pdf>
- [85] EINSELE, Gerhard. *Sedimentary Basins: Evolution, Facies, and Sediment Budget*. Springer, 2000. ISBN 3-540-54449-6.

- [86] LLOYD, R. R. *Department of Chemical and Biomolecular Engineering*. PhD Thesis, University of Melbourne, Australia, 2008.
- [87] OZYILDIRIN, Celik, et al. Exploration investigation of nanomaterials to improve strenght and permeability of concretes. *Trans. Res. Record*, 2010, **2**, 1-8.
- [88] DAVIDOVITS, Joseph. Proc. 2nd Intern. Conf. "Geopolymere '99", St. Quentin, 1999.
- [89] TAYLOR, R., RICHARDSON, I. G., BRYDSON, R. M. D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cem. Concr. Res.* 2010, **40**(7), 971-983.
- [90] PROVIS, John L. Activating solution chemistry for geopolymers. *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead, Cambridge, 2009, 50-71.
- [91] SEBÖK, T. *Přísady a přídavky do malt a betonů*. SNTL, Praha, 1985.
- [92] Klasický popílek. Dostupné na www: <<http://waste.fce.vutbr.cz/Odpad/popilek.html>>.
- [93] DUXSON, Peter, PROVIS, John L. Designing Precursors for Geopolymer Cements. *J.Am.Ceram.Soc.*, 2008, **91**(12), 3864-3869.
- [94] ČSN 65 3191. *Vodní sklo sodné tekuté*. Vydavatelství ÚNM, 1985.
- [95] TAYLOR, Harry Francis West. *Cement chemistry*. London, Thomas Telford Publishing, 1997. ISBN 0-7277-2592-0.
- [96] VLČEK, Jozef, FIEDOR, Jiří. *Průmyslové odpady: Strusky z výroby železa a oceli*. Ostrava, 2015. ISBN 978-80-260-7775-6.
- [97] WENG, L., SAGOE - CRENTSIL, K. et al.: Effect of aluminates on the Formation of Geopolymers. *Mater. Science and Engineering B*, 2005, **117**, 163-168.
- [98] České lupkové závody, a.s. Dostupné na www: <<http://www.cluz.cz/>>.
- [99] PALOMO, A., GRUTZEK, M. W. et al. Alkali-activated fly ashes – a cement for the future. *Cem. Concr. Res.* 1999, **29**(8), 1323-1329.
- [100] BROUGH, A. R. et al. Microstructural aspects of zeolite formation in alkali activated cements containing high levels of fly ash. *Mater. Res. Soc. Proc.* 1996, **370**, 199-208.
- [101] PACHECO-TROGAL, F., CASTRO-GOMES, J., JALALI, S. Alkali-activated binders: a review. Part 1: Historical background, terminology, reaction mechanism and hydration products. *Construct Build Mater.* 2008, **22**, 1305-1314.
- [102] Rtut'ová porozimetrie. Dostupné na www: <http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/rtutova_porozimetrie.html>.
- [103] YIP, C. K., LUKEY, G. C., VAN DEVENTER, Jannie S. J.: The Coexistence of Geopolymeric Gel and Calcium Silicate Hydrate at the Early Stage of Alkaline Activation. *Cement and Concrete Research*, 2005, **35**, 1688-1698.
- [104] TOMKOVÁ, Václava, MAJLING, Ján et al. Alkalinity change during hydration of the blast furnace slag – fly ash composites. *Ceramics – Silikáty*, 1996, **40**, 115-119.

- [105] ZUDA, L. et al. Properties of Alkali Activated aluminosilicate Material after Thermal Load. *International Journal of Thermophysics*, 2006, **27**, 1250-1263.
- [106] PERERA, D. S., VANCE, E. R. et. al. The Effect of Heat on Geopolymers Made Using Fly Ash and Metakaolinite. *Advances in Ceramic Matrix Composites X*, 2004, 87-94.
- [107] VLČEK, Jozef, DRONGOVÁ, Lucie, TOPINKOVÁ, Michaela, MATĚJKA, Vlastimil, KUKUTSCHOVÁ, Jana, VAVRO, Martin, TOMKOVÁ, Václava. Identification of phase composition of binders from alkali-activated mixtures of granulated blast furnace slag and fly ash. *Ceramics – Silikáty* 2014, **58**(1), 79-88. ISSN 0862-5468.
- [108] TA Instruments. Dostupné na www: <<http://www.tainstruments.com/new-tam-air/>>.

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Spektrum ^{27}Al MAS NMR.
- Obr. 2 Základní geopolymerní struktury.
- Obr. 3 Mechanismus geopolymerizace podle Davidovitse.
- Obr. 4 Teoretický strukturní model geopolymerních pojiv podle Davidovitse.
- Obr. 5 Výsledná struktura geopolymerního pojiva podle Barbosy.
- Obr. 6 Lipetsk, Rusko (1989) a Mariupol, Ukrajina (1960) – domy postavené z alkalicky aktivovaného struskového betonu.
- Obr. 7 Schéma rozdělení pucolánů.
- Obr. 8 Schématické znázornění zesíťované a nezesíťované struktury tobermoritu, která reprezentuje celkovou strukturu C-(N)-A-S-H gelu.
- Obr. 9 Pseudo-ternární systém složení popílku.
- Obr. 10 Izotermická kalorimetrie GVS s různými druhy alkalických aktivátorů.
- Obr. 11 RTG difraktogram GVS.
- Obr. 12 Částice C-S-H gelu (vlevo) a pórobetonu (šedý).
- Obr. 13 RTG záznam C-S-H částic.
- Obr. 14 STA záznam C-S-H částic.
- Obr. 15 Pevnosti v tlaku vzorku K117 a vzorků s přidavkem nukleátoru C-S-H (stáří nukleí 7 dní).
- Obr. 16 Pevnosti v tlaku vzorku K117 a vzorků s přidavkem nukleátoru C-S-H (stáří nukleí 28 dní).
- Obr. 17 Pevnosti v tlaku vzorku K117 a vzorků s přidavkem nukleátoru pórobeton (šedý).
- Obr. 18 Pevnosti v tlaku vzorku K117 a vzorků s přidavkem nukleátoru pórobeton (bílý).
- Obr. 19 Pevnosti v tlaku referenčních vzorků a vzorků s přidavkem popílku jako přísady.
- Obr. 20 SEM vzorků K117, K417, K817 (při zvětšení 2500x; BSE).
- Obr. 21 RTG záznam vzorků K117, K417, K817, K1417 a K1517.
- Obr. 22 DTA a TG záznam vzorků K117 (vlevo) a K817.
- Obr. 23 Hodnoty pH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 7 dní) převedených do suspenze po 7 dnech hydratace.
- Obr. 24 Hodnoty pH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 28 dní) převedených do suspenze po 7 dnech hydratace.
- Obr. 25 Hodnoty pH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (šedý) převedených do suspenze po 7 dnech hydratace.

- Obr. 26 Hodnoty pH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (bílý) převedených do suspenze po 7 dnech hydratace.
- Obr. 27 Hodnoty pH referenčních vzorků a vzorků s přídavkem popílku jako přísady převedených do suspenze po 7 dnech hydratace.
- Obr. 28 Titrační kalorimetr TAM AIR.
- Obr. 29 Ampule pro titrační kalorimetr TAM AIR.
- Obr. 30 Vývoj hydratačního tepla směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 7 dní).
- Obr. 31 Vývoj hydratačního tepla směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 28 dní).
- Obr. 32 Vývoj hydratačního tepla směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (šedý).
- Obr. 33 Vývoj hydratačního tepla směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (bílý).
- Obr. 34 Vývoj hydratačního tepla směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 7 dní), detail.
- Obr. 35 Hydratační teplo vzorků vzorku K117 a vzorků s nukleátory v závislosti na PTL po 2 a 7 dnech hydratace.
- Obr. 36 Vývoj hydratačního tepla referenčních vzorků a vzorků s přídavkem popílku jako přísady.
- Obr. 37 Vývoj hydratačního tepla referenčních vzorků a vzorků s přídavkem popílku jako přísady, detail.
- Obr. 38 Vývoj hydratačního tepla vzorků K3117 a Baucisu.
- Obr. 39 Hydratační teplo referenčních vzorků a vzorků s přídavkem popílku v závislosti na PTL po 2 a 7 dnech hydratace.
- Obr. 40 Procentuální závislost změny pevností v tlaku a změny hydratačního tepla mezi 2 a 7 dnem měření pro všechny měřené vzorky.
- Obr. 41 Vzorek K817 po výpalu na 1000 °C (vlevo) a původní vzorek po 7 dnech hydratace.
- Obr. 42 OH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 7 dní) po tepelném zpracování.
- Obr. 43 OH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem C-S-H fáze (stáří nukleí 28 dní) po tepelném zpracování.
- Obr. 44 OH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (šedý) po tepelném zpracování.
- Obr. 45 OH směsí vzorku K117 a vzorků s nukleátorem pórobeton (bílý) po tepelném zpracování.
- Obr. 46 Vzorek K117 a vzorky se všemi druhy nukleátorů po tepelném zpracování na 1000 °C.

- Obr. 47 Pevností v tlaku vzorku K117 a všech vzorků s nukleátory.
- Obr. 48 Překryv difraktogramů vzorků s teplotou výpalu 1000°C v rozsahu 5-90° 2theta.
- Obr. 49 OH referenčních vzorků a vzorku s přídavkem popílku jako přísady po tepelné expozici.
- Obr. 50 Srovnání vzorků Baucis (vlevo z každé dvojice) a K3117 při všech teplotách tepelné expozice.
- Obr. 51 PTL referenčních vzorků a vzorku s přídavkem popílku jako přísady po tepelné expozici.
- Obr. 52 Referenční vzorky a vzorky s přídavkem popílku jako přísady po sušení na 110 °C.
- Obr. 53 Referenční vzorky a vzorky s přídavkem popílku jako přísady po tepelné expozici na 1000 °C.

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Chemické složení použité GVS.

Tabulka 2 Charakteristiky použitého vodního skla.

Tabulka 3 Chemické složení použitého pórobetonu bílého.

Tabulka 4 Chemické složení použitého pórobetonu šedého.

Tabulka 5 Molární hmotnosti látek použitých pro výpočet.

Tabulka 6 Chemické složení použitého C-S-H nukleátoru.

Tabulka 7 Chemické složení použitého EP.

Tabulka 8 Chemické složení Mefisto L05.

Tabulka 9 Chemické složení Baucis LNa.

Tabulka 10 Označení vzorků a jejich složení.

Tabulka 11 Průměrné objemové hmotnosti vzorků.

Tabulka 12 Průměrné pevnosti v tlaku vzorků.

Tabulka 13 Výsledky porozimetrických měření.

Tabulka 14 Hydratační teplo vzorku K117 a vzorků s nukleátory.

Tabulka 15 Hydratační teplo referenčních vzorků a vzorků s přídavkem popílku.

Tabulka 16 Změny OH s rostoucí teplotou.

Tabulka 17 Změny PTL s rostoucí teplotou.